

Indirekte röntgenfluoreszenzanalytische
Bestimmung von
Chlorid, Thiocyanat, Cyanid, Phosphat und Sulfat

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Hartmut Jung

aus Berlin

Marburg 1968

Indirekte röntgenfluoreszenzanalytische
Bestimmung von
Chlorid, Thiocyanat, Cyanid, Phosphat und Sulfat

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Hartmut Jung

aus Berlin

Marburg 1968



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 10. Mai 1968

Tag der mündlichen Prüfung am 18. Mai 1968

Berichterstatter: Prof. Dr. C. Mahr

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Starke

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	5
II.	Die Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse	6
III.	Die Bestimmung der leichten Elemente	7
	a) Die direkte Bestimmung	8
	b) Indirekte Bestimmungsmethoden	9
IV.	Problemstellung	12
V.	Neuartige indirekte Bestimmungsmethode mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse	13
	1) Indirekte Bestimmung mit abhängigem Bezugs= standard	13
	a) Allgemeines Prinzip	13
	b) Chloridbestimmung als ein Beispiel für die Anwendung der neuen indirekten Bestim= mungsmethode mit einem abhängigen Bezugs= standard	14
	c) Chloridbestimmung in Gegenwart unbekannter Bromidmengen mit Jodid als Bezugsstandard	16
	2) Indirekte Bestimmung mit unabhängigem Bezugs= standard	17
	a) Allgemeines Prinzip	17
	b) Sulfatbestimmung als ein Beispiel für die Anwendung der neuen indirekten Bestimmungs= methode mit unabhängigem Bezugsstandard	18
	Ergebnisse	20
VI.	Diskussion der indirekten Bestimmungsmethode	22
	1) Die Wahl des Bezugsstandards	22
	2) Fehlerbetrachtungen	27
	Fehler bei der Probenherstellung	27
	Durch die Röntgenfluoreszenz bedingte methodische Fehler	28
	Apparative Fehler	29
	Fehlerfortpflanzung in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge an Bezugsstandard	32

VII. Zusammenfassung	39
VIII. Praktischer Teil	41
Apparate, Geräte, Chemikalien	41
Auswertung der Eich- und Analysenwerte	42
Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Chlorid-, Thiocyanat- und Cyanidbestimmung	44
Chlorid-Bestimmung mit Jodid als Bezugsstandard	46
Chlorid-Bestimmung mit Bromid als Bezugsstandard	52
Chlorid-Bestimmung in Gegenwart von Bromid mit Jodid als Bezugsstandard	53
Thiocyanat-Bestimmung mit Jodid als Bezugs= standard	55
Cyanid-Bestimmung mit Jodid als Bezugsstandard	58
Arbeitsvorschrift für die Phosphatbestimmung	60
Phosphat-Bestimmung mit Arsenat als Bezugs= standard	61
Arbeitsvorschrift für die Sulfatbestimmung	62
Sulfat-Bestimmung mit Silber als Bezugsstandard	63
Fehlerfortpflanzungsberechnungen	65
IX. Literaturverzeichnis	68

I. Einleitung

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), auch Röntgenemissions-spektralanalyse genannt, ist in den letzten 20 Jahren zu einem zuverlässigen, leistungsfähigen Analysenverfahren entwickelt worden. Eine ständig steigende Zahl von Veröffentlichungen beweist die Bedeutung der RFA für die Analytik und macht deutlich, daß dieser Prozeß noch nicht abgeschlossen ist. In der Eisen- und Stahlindustrie konkurriert die RFA heute erfolgreich mit der Emissionsspektralanalyse (1,2,3,4,5), die Erdölindustrie macht sich die Vorteile der RFA zunutze (6,7), in der Zementindustrie gewinnt dieses Analysenverfahren immer mehr an Bedeutung (8,9), die Glasindustrie zeigt steigendes Interesse (10,11), in der Lebensmittelindustrie macht die RFA der Flammenemission- und Atomabsorptionsspektralanalyse die Vormachtstellung streitig (12,13), in der Medizin, der Toxikologie, Biologie und metallorganischen Chemie sind der RFA neue Anwendungsbereiche erschlossen worden (14,15,16, 17,18,19,20). Es gibt kaum ein Gebiet in der analytischen Chemie, in der nicht die Anwendung der RFA versucht worden ist (21,22,23), und in vielen Fällen hat sie sich herkömmlichen Analysenverfahren überlegen gezeigt.

Die Forschung der letzten 5 bis 10 Jahre befaßte sich auf dem Gebiet der RFA neben speziellen anwendungstechnischen Problemen vor allem mit vier Themen:

- 1) Die Bestimmung der leichten Elemente.
- 2) Die Anwendung der RFA im Mikro- und Submikrogrammbereich.
- 3) Die Eliminierung des Matrix- und Heterogenitätseffektes auf rechnerischer, graphischer oder experimenteller Basis aus dem Analysenergebnis.
- 4) Die Abhängigkeit der Spektren der leichten Elemente von dem Bindungszustand des zu untersuchenden Elementes.

II. Die Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse

Die auf dem Moseley'schen Gesetz (1913) aufbauenden Grundlagen der RFA sind in zahlreichen Aufsätzen in verschiedenen Fachzeitschriften und Monographien veröffentlicht worden und können daher als bekannt vorausgesetzt werden (24,25,26,27).

An dieser Stelle sollen einige in dieser Arbeit wiederholt gebrauchte Fachausdrücke definiert werden:

- 1) Der Matrixeffekt: Die Beeinflussung der charakteristischen Fluoreszenzstrahlung durch Begleit-elemente.
- 2) Der Heterogenitätseffekt: Die Abhängigkeit der charakteristischen Strahlung von der Oberfläche einer Probe, der Korngröße und der Zusammensetzung der Partikel.
- 3) Der "chemische Effekt": Die Verschiebung der charakteristischen Linien eines Spektrums eines leichten Elementes durch Änderung des Bindungszustandes.
- 4) Die Fluoreszenzausbeute: Der Bruchteil aller Elektronenübergänge, die mit der Emission eines Röntgenquantens verbunden sind

$$F_A = \frac{n_f}{n}$$

F_A = Fluoreszenzausbeute, n_f = Anzahl der Elektronenübergänge, die mit der Abstrahlung eines Röntgenquants verbunden ist, n = Gesamtzahl der Elektronenübergänge, die in einem bestimmten Niveau enden.

- 5) Augereffekt: Die Elektronenübergänge in ein bestimmtes Niveau, welche nicht zur Emission eines Röntgenquants, sondern zur Emission eines Elektrons der äußeren Schale, dem Augerelektron, führen

$n - n_f$ Übergänge.

III. Die Bestimmung der leichten Elemente

Vor zehn Jahren endete die Zahl der quantitativ mit der RFA bestimmbaren Elemente etwa bei der Ordnungszahl 22 (Titan). Leichtere Elemente, also Elemente mit niedrigerer Ordnungszahl konnten nur als Hauptbestandteil oder als Nebenbestandteil nur unter besonders günstigen Umständen quantitativ bestimmt werden. Lange Zeit galt das Natrium mit der Ordnungszahl 11 als leichtestes qualitativ gerade noch nachweisbares Element. Heute sind die Spektren bis zum Beryllium bekannt.

Folgende Faktoren erschweren die qualitative und quantitative Bestimmung der leichten Elemente:

- 1) Die Fluoreszenzausbeute nimmt stark ab. Während beim Silber noch 82% aller Elektronenübergänge auf die K-Schale zur Emission eines Röntgenquants führen, sind es beim Eisen noch 30% und beim Aluminium 2,5%. Es ist daher auch vorgeschlagen worden, bei den leichten Elementen den Augereffekt zur Bestimmung heranzuziehen (28).
- 2) Der langwellige Teil der Primärstrahlung wird durch das Berylliumfenster der Röntgenröhre stark absorbiert (29). Die charakteristische Sekundärstrahlung wird durch die auch beim Ölpumpenvacuum noch vorhandene Luft, durch den Kristall, das Fenster des Proportionaldurchflußzählers und das Zählgas fast vollständig absorbiert.
- 3) Die durch die kurzwellige Primärstrahlung in einer Analysenprobe erzeugte langwellige Fluoreszenzstrahlung der leichten Elemente wird von der Probe vollständig absorbiert. Nur die Fluoreszenzstrahlung einer sehr dünnen Schicht an der Oberfläche kann aus der Probe austreten.
- 4) Die Bedeutung des Matrix- und Heterogenitätseffektes für die quantitative Analyse steigt. Große systematische Fehler können auftreten (30).
- 5) Der Netzebenenabstand der bekannten Analysatorkristalle ist zu klein. Eine Zerlegung des Röntgenlichtes ist nicht mehr möglich.

- 6) Es treten Linienverschiebungen auf, die zwar interessante Rückschlüsse auf den Bindungszustand erlauben, die Analyse aber komplizieren (31,32,33,34,35,36, 37).

Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten sind zwei Wege eingeschlagen worden:

- a) Die direkte Bestimmung der leichten Elemente durch apparative Verbesserungen.
- b) Indirekte Bestimmungsmethoden.

Zu a)

Vor allem in den USA hat man versucht, durch apparative Weiterentwicklung eine direkte Bestimmung der leichten Elemente zu erreichen. Es wurden Röntgenröhren mit höherer Leistung konstruiert. Die Fenster der Röhren sind dünner geworden ($25\text{ }\mu\text{m}$ (29)), oder man arbeitet mit fensterlosen offenen Röhren (38). Der Einfluß des Anodenmaterials auf die Intensität der charakteristischen Sekundärstrahlung wurde untersucht (z.B. an Cu, Au, Cr, Fe, Ti, Ag, Al, Si, C) (29,39,40) und Röhren mit auswechselbaren Anoden benutzt, so daß im Idealfall die charakteristische Primärstrahlung des Anodenmaterials kurz vor der Absorptionskante des zu analysierenden Elementes liegt, eine Anregung also in erster Linie durch die K- oder L-Strahlung des Anodenmaterials und nicht durch die Bremsstrahlung erfolgt.

Neue Analysatorkristalle, z.B. der Vielschichten "Bleistearatkristall" (29,41-44) und Spezialgitter (blazed grating) (44, 45) ermöglichen eine Zerlegung der sehr weichen Röntgenstrahlung. Neue wesentlich dünnere Folien ($0,1\text{ }\mu\text{m}$ stark, $30\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$) (41), die durch ein Metallnetz gestützt werden, sind für den Durchflußzähler benutzt worden. Neue Zählgase wurden mit Erfolg erprobt (46). Für die Untersuchungen von Flüssigkeiten ist ein heliumgespültes Spektrometer mit einem folienfreien Probenhalter eingesetzt worden (47). Diese noch nicht abgeschlossene Entwicklung hat in den Versuchslaboratorien alle Elemente bis zum Beryllium mit Hilfe der RFA bestimmbar gemacht (29,38-44,47-49). Es darf jedoch nicht über-

sehen werden, daß die quantitative Auswertung bei den leichten Elementen mit abnehmender Ordnungszahl wegen des Matrix- und Heterogenitätseffektes, durch Linienverschiebungen und geringerer Fluoreszenzausbeute immer schwieriger wird. Außerdem stellen die Spezialgeräte höchste Anforderungen an apparative Konstanten. Die Lebensdauer der Fenster am Durchflußzähler und der Röhre ist stark herabgesetzt, und Hochleistungspumpensysteme (vor allem bei den fensterlosen offenen Röntgenröhren) sind erforderlich. Daher sind diese Geräte für die analytische Routinebestimmung zur Zeit noch nicht geeignet. Derzeit ist die Lage also so, daß auch die besten im Handel befindlichen Röntgenfluoreszenzspektrometer nur die Bestimmung der Elemente bis herab zum Fluor (O.-Z. 9) erlauben.

Zu b)

Aus diesen Gründen ist bei der Bestimmung der leichten Elemente mit Hilfe der RFA noch ein zweiter Weg eingeschlagen worden, der die methodischen und apparativen Schwierigkeiten umgeht: die indirekte Bestimmung.

Bei diesem Verfahren wird das zu bestimmende leichte Element naßchemisch zu einem "schweren" Element in eine definierte Beziehung gesetzt und durch röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmung dieses gut meßbaren "schweren" Elementes indirekt der Gehalt an leichtem Element ermittelt. Alle naßchemischen Methoden, bei denen ein stöchiometrischer Umsatz zwischen leichtem und schwerem Element erfolgt und bei dem eine Abtrennung des schweren Elementes möglich ist, sind für die indirekte RFA brauchbar, so z.B. die Gravimetrie, Austauschverfahren, Abscheidungen durch Reduktion oder Oxydation, Komplexbildung.

Beispiele zur indirekten Bestimmung leichter Elemente gibt G.S. Smith (50). Silicium wird als Silicomolybdat-Oxinkomplex ausgefällt und das Molybdän gemessen; Natrium wird als Natriumuranylacetat gefällt und das Uran bestimmt, Kalium wird als Kalium-Silber-Nitrocobaltat ausgefällt und das Silber bestimmt.

J.S. Rudolph, R.J. Nadalin (51) bestimmen Spuren von Chlorid in Titan von hoher Reinheit indirekt als Silberchlorid.

E. Jackwerth und H.G. Kloppenburg (52) berichten über die quantitative Bestimmung von Aminosäuren als Kupfer-, Kobalt- oder Nickelsalze.

G.J. Papariello, H. Letterman, W.J. Mader (53) zeigen an drei Beispielen die indirekte quantitative Bestimmung organischer Verbindungen.

- 1) Sie bromieren phenolische und ungesättigte Verbindungen und bestimmen aus der gemessenen Intensität der Br K_α -Linie den Gehalt an organischer Verbindung.
- 2) Sie benutzen die Chelatbildung organischer Verbindungen mit Kupfernitrat, trennen den Komplex durch Extraktion ab und schließen aus der gemessenen Kupferintensität auf die Menge des Komplexbildners.
- 3) Die Abhängigkeit der Löslichkeit eines Niederschlages von der Konzentration einer Verbindung machen sie sich zur indirekten Bestimmung zunutze. So errechnen sie aus der Bleikonzentration einer wäßrigen Lösung mit Bleisulfatniederschlag den Gehalt an Ammoniumacetat.

J.C. Mathies, P.K. Lund, W. Eide verwenden ein mit Neßlers Reagenz imprägniertes Filterpapier, lassen es mit Ammoniak reagieren und bestimmen aus dem Quecksilbergehalt die Ammoniakmenge (54).

Aus der Fluoreszenzintensität von Silber, das aus ammoniakalischer Silbersalzlösung durch organische und anorganische Substanzen, wie z.B. Zucker, Polyphenole, Hydrazin abgeschieden wird, bestimmt man indirekt die Konzentration dieser Verbindungen (52).

Leider haben die indirekten Methoden, die Fällungsreaktionen verwenden, zwei prinzipielle Nachteile:

- 1) Eine quantitative Überführung des Niederschlages auf ein Filterpapier ist unbedingt notwendig, da aus den absoluten Impulszahlen einer gemessenen Fluoreszenzlinie der Gehalt an Analysensubstanz ermittelt wird. Bei Niederschlagsmengen von wenigen Milligramm oder gar Mikrogramm ist diese Bedingung kaum einzuhalten, da immer ein Teil des Nieder=

schlages an den Wänden des Becherglases haftet. Benötigt man jedoch zuviel Waschwasser zum Überspülen des Niederschlages, so entstehen Lösungsverluste.

- 2) Ein reproduzierbarer Zusammenhang zwischen Intensität und Gehalt an Analysensubstanz ist schwer zu erzielen. Schon bei dicken Niederschlagsflocken kann man in das Grenzgebiet unendlich dicker Schichten kommen. In diesen Fällen wird die Fluoreszenzstrahlung aus tieferen Schichten des Niederschlages von der Probe vollständig absorbiert und kann daher nicht vom Detektor registriert werden; oder es findet durch die Absorption der Primärstrahlung gar keine Anregung des zu messenden Elementes statt. Daher können nur begrenzte Mengen einer Analysensubstanz quantitativ bestimmt werden. Außerdem muß eine gleichmäßige und reproduzierbare Verteilung des Niederschlages auf dem Filterpapier erzielt werden.

IV. Problemstellung

Die oben erwähnten prinzipiellen Nachteile der bisher durchgeführten indirekten röntgenfluoreszenzanalytischen Bestimmungen leichter Elemente sollten sich durch eine neu zu entwickelnde Arbeitsweise vermeiden lassen. Aufgabe dieser Arbeit war es, eine derartige Methode für den heute vorzugsweise interessierenden Milli- und Mikrogrammbereich auszuarbeiten, wobei das Verfahren möglichst für alle Elemente anwendbar sein sollte. Aus den grundsätzlich anwendbaren Möglichkeiten (vergl. S. 9) zur Herstellung einer stöchiometrischen Beziehung zwischen dem zu bestimmenden leichten Element und dem RF-spektrometrisch gut meßbaren Zusatzelement wurden die Fällungsreaktionen ausgewählt, da von diesen bei allen Elementen das analytische Verhalten am besten bekannt ist. Eine Ausfällung bedeutet überdies eine Anreicherung, so daß hierdurch wesentlich geringere Gehalte oder Absolutmengen bestimmt werden können. Schließlich kann durch die Art des Fällungsmittels ein bestimmter Bindungs- oder Oxydationszustand eines Elementes spezifisch erfaßt werden. Z.B. kann durch Fällung als Sulfat nur der in dieser Oxydationsstufe vorliegende Schwefel der RFA-Bestimmung zugeführt werden, während die direkte RFA der Probe den Gesamtgehalt des Stoffes an Schwefel beliebiger Wertigkeit ermitteln würde.

Den oben umrissenen Forderungen konnte durch eine Arbeitsweise entsprochen werden, die darauf beruht, daß außer der Ausfällung des zu bestimmenden leichten Elementes als stöchiometrisch definierte Verbindung mit einem schweren Element auch noch eine bekannte Menge eines weiteren schweren Elementes als Bezugsstandard mit ausgefällt wird. Dieses Bezugselement kann sowohl mit dem gleichen Gegenion wie das zu bestimmende leichte Element ausgefällt werden ("abhängiger Bezugsstandard") oder auch mit einem davon verschiedenen Gegenion gefällt werden ("unabhängiger Bezugsstandard"). Die sich daraus ergebenden Ausführungsweisen werden im folgenden Kapitel beschrieben.

V. Neuartige indirekte Bestimmungsmethode mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse

1) Indirekte Bestimmung mit abhängigem Bezugsstandard

a) Allgemeines Prinzip

Für die indirekte Bestimmung der leichten Elemente werden bekannte Fällungsreaktionen aus der Gravimetrie benutzt. Als Fällungsreagenz wird ein mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer gut meßbares Ion gewählt, das mit dem Ion des leichten Elementes und mit einem in konstanter Menge zugegebenen Bezugsstandard einen schwerlöslichen, stöchiometrisch zusammengesetzten Niederschlag bildet. Der Bezugsstandard enthält ebenfalls ein gut meßbares Element. Ein abhängiger Bezugsstandard ist also eine Verbindung, die mit der gleichen Komponente des Fällungsreagenzes wie das zu bestimmende leichte Element gefällt werden kann. Die Intensität der Röntgenstrahlung einer charakteristischen Linie der Niederschlagskomponente aus dem Fällungsreagenz und des Bezugselementes wird bestimmt und das Strahlungsintensitätsverhältnis dieser beiden Linien gebildet ($I_{\text{Niederschlagskomponente des Fällungsreagenzes}} : I_{\text{Bezugsstandard}}$). Bei konstanter Menge an Bezugselement ändert sich das Intensitätsverhältnis mit dem Gehalt an indirekt zu bestimmendem Element, da das Spektrometer nicht zwischen den beiden Niederschlägen unterscheidet, sondern die Gesamtintensität der Niederschlagskomponente aus dem Fällungsreagenz bestimmt. Daher wird das Intensitätsverhältnis zur Aufstellung von Eichkurven und zur Bestimmung von unbekannten Analysenmengen oder direkten Berechnung des Elementes benutzt und nicht die absolute Impulszahl, wie bei anderen indirekten Bestimmungsverfahren. Bei einem stöchiometrisch gebildeten Niederschlag und homogener Niederschlagsvermischung ist das Verhältnis der einzelnen Komponenten zueinander konstant und nicht von der Niederschlagsmenge abhängig. Eine quantitative Überführung des Niederschlages auf ein Filterpapier ist daher nicht erforderlich. Ist der Massenabsorptionskoeffizient und die Strahlungsenergie für die ausgewählten Fluoreszenzlinien

der zu messenden Elemente sehr ähnlich, so ist eine Bestimmung des Analyseelementes auch im Grenzgebiet unendlich dicker Schichten möglich. Die Schichtdicke des Niederschlages und die Verteilung auf dem Filterpapier sind in diesem Fall für das Intensitätsverhältnis ohne Bedeutung.

b) Am Beispiel der indirekten Chloridbestimmung sollen die Einzelheiten dieser neuen Methode beschrieben werden.

Zur Aufstellung einer Eichgeraden werden Eichproben mit steigendem Chloridgehalt angesetzt. Zu jeder dieser Eichproben wird eine konstante Menge einer Bromidlösung als Standard zugegeben, so daß der Bromidgehalt in allen Proben gleich ist, während der Chloridgehalt variiert. Man fällt die Halogenide mit Silbernitrat und erhält ein Niederschlagsgemisch aus Silberchlorid und Silberbromid. Vom abfiltrierten, schichtförmig auf einem ebenen Filter ausgebreiteten Silberhalogenid mißt man die Silber- und Bromintensitäten der K_{α} -Linien. Das Intensitätsverhältnis von reinem Silberbromid ist unabhängig von der Niederschlagsmenge, da AgBr stöchiometrisch im Molverhältnis 1 : 1 gebildet wird. Enthält der Niederschlag auch noch Silberchlorid, so erhöht sich die gemessene Silberintensität, da das Spektrometer nicht zwischen dem Silber aus AgCl und AgBr unterscheiden kann, sondern die Gesamtintensität des Silbers im Niederschlagsgemisch registriert. Die Vergrößerung des Intensitätsverhältnisses ist ein Maß für die in der Lösung vorhandene Chloridmenge. Daher wird das Intensitätsverhältnis $I_{\text{Ag}} : I_{\text{Br}}$ zur indirekten Chloridbestimmung herangezogen. Da man bei der Ausfällung eine homogene Vermischung von AgCl und AgBr erhält, ist es nicht erforderlich, den Niederschlag quantitativ auf das Filter zu überführen, den gesamten Niederschlag zu bestrahlen oder eine reproduzierbare Schichtdicke zu fordern, sowie auf einen konstanten Abstand zwischen Röntgenröhre und Probe zu achten, denn durch die Bildung des Intensitätsverhältnisses werden alle diese Faktoren, die die absoluten Werte im hohen Maße verändern können, eliminiert, da sie bei einem innigen Gemisch von AgCl und AgBr die Veränderung der Strahlungsintensitäten von Silber und Bromid im gleichen Maße beeinflussen. Filtriert man z.B.

nur 50 % des Niederschlagsgemisches ab, oder wird aus apparativen Gründen nur 50 % des Silberhalogenides durch die Pri-märstrahlen angeregt, so sinken zwar die Impulszahlenwerte der charakteristischen Fluoreszenzlinien auf die Hälfte, wenn man sie mit einer quantitativ auf ein Filterpapier überführten Niederschlagsprobe gleicher Chlorid- und Bromidausgangsmenge bei völliger Bestrahlung vergleicht, aber das Intensitätsverhältnis ändert sich nicht.

Aus den ermittelten Intensitätsverhältnissen der Eichproben erhält man den in Abbildung 1 dargestellten, für diese Methode charakteristischen Kurvenverlauf. Man sieht, daß die Gerade die Ordinate im Abschnitt c schneidet. Der Wert c entspricht dem Intensitätsverhältnis $I_{Ag} : I_{Br}$ von reinem Silberbromid.

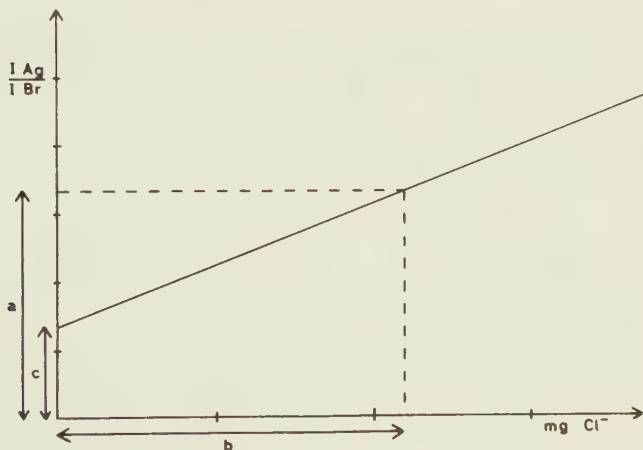


Abbildung 1: Chloridbestimmung mit Bromid als Bezugsstandard und einem eingezeichneten Analysenwert.
a: aus den Messungen berechnetes Intensitätsverhältnis der Analysenprobe, b: ermittelter Chloridwert, c: Intensitätsverhältnis von reinem AgBr.

Bei Lösungen mit unbekanntem Chloridgehalt setzt man die gleiche Menge des Bezugsstandards wie bei den Eichproben hinzu, fällt als Silberhalogenide aus und bestimmt das Intensitätsverhältnis von $I_{Ag} : I_{Br}$. Mit dem erhaltenen Zahlenwert des Verhältnisses $I_{Ag} : I_{Br}$, der in Abbildung 1 durch a dargestellt wird, kann man an Hand der Eichkurve den zugehörigen Chloridwert b in Abbildung 1 ablesen.

c) Chloridbestimmung in Gegenwart unbekannter Bromidmengen mit Jodid als Bezugselement

Chlorid läßt sich auch in Gegenwart von Bromid bestimmen, wenn die Bromidmenge in der Lösung nicht wesentlich größer ist als die Chloridmenge. In diesen Fällen gibt man zu allen Proben eine konstante Menge Jodid als Bezugselement. Die drei Halogenide werden gemeinsam gefällt und die Strahlungsintensität der K_{α} -Linie von Jod, Silber und Brom gemessen. Das Nettointensitätsverhältnis der Ag K_{α} -Linie setzt sich aus den Silberanteilen des Silberjodids, Silberbromids und Silberchlorids zusammen. ($I_{Ag(gesamt)} = I_{Ag(AgJ)} + I_{Ag(AgBr)} + I_{Ag(AgCl)}$) Ist das Intensitätsverhältnis $I_{Ag} : I_{Br}$ von reinem Silberbromid aus vorangegangenen Messungen bekannt, so kann man aus diesem Verhältnis bei jeder Analysenprobe berechnen, wieviele Impulse der Ag K_{α} -Linie zum Silberbromid gehören. Man muß lediglich die Impulszahl der Br-Linie mit diesem Faktor multiplizieren und erhält die dazugehörigen Ag-Impulse. ($I_{Ag(AgBr)} = I_{Br} \cdot F_{Br}(\text{Konstante})$). Subtrahiert man diese berechnete Impulszahl von den Gesamtimpulsen der Ag-Linie, so hat man den Einfluß des Silberbromides eliminiert. ($I_{Ag(gesamt)} - I_{Ag(AgBr)} = I_{Ag(AgJ)} + I_{Ag(AgCl)}$). Die Restimpulse der Ag-Linie gehören jetzt nur noch zu dem Silberjodid- und Silberchloridniederschlag. Bildet man aus der um den Silberbromidanteil reduzierten Impulszahl der Ag K_{α} -Linie das Intensitätsverhältnis $I_{Ag(AgJ + AgCl)} : I_J$, so kann man die unbekannte Chloridmenge nach dem beschriebenen Verfahren über Eichkurven bestimmen.

Ist Bromid und Chlorid größenordnungsmäßig in ähnlicher Menge in der Lösung vorhanden, so kann die unbekannte Bromidmenge

quantitativ neben Chlorid bestimmt werden. Die Ermittlung des Bromidgehaltes kann auf zwei Wegen erfolgen. In beiden Fällen berechnet man zunächst wie beim Bromid die Silberimpulszahl, die zum Silberjodid gehört. Man erhält diesen Wert, indem man die gemessenen Jodimpulse mit dem Intensitätsverhältnis von reinem Silberjodid multipliziert. ($I_{Ag(AgJ)} = I_J \cdot F(J)$)

Bei der einen Bestimmungsmöglichkeit vergleicht man die Fluoreszenzintensität der Silber K_{α} -Strahlung des Silberbromidanteils mit dem Silberjodidanteil des Niederschlagsgemisches. Da die Silberhalogenide im Molverhältnis 1 : 1 gebildet werden, entspricht eine Impulszahl der $Ag K_{\alpha}$ -Linie von reinem AgJ gleichen Molprozenten von reinem AgBr und AgCl. Die Molprocente des Bezugsstandards Jodid sind in der Lösung und damit auch im Niederschlag bekannt. Eine Umrechnung auf die Bromidmenge ist daher möglich.

$$\text{Bromidmenge in mg} = \frac{\text{Millimole Jodid} \cdot I_{Ag(AgBr)}}{I_{Ag(AgJ)}} \cdot \text{Mg von Br.}$$

Bei der zweiten Bestimmungsmöglichkeit ermittelt man den Bromidgehalt über Eichkurven. Aus den berechneten Anteilen der $Ag K_{\alpha}$ -Strahlung von AgJ und AgBr des Niederschlagsgemisches läßt sich auch der Anteil des AgCl bestimmen.

$$I_{Ag(AgCl)} = I_{Ag(\text{gesamt})} - (I_{Ag(AgJ)} + I_{Ag(AgBr)})$$

Der Strahlungsintensitätsanteil des AgCl wird von der gemessenen Silberintensität $I_{Ag(\text{gesamt})}$ subtrahiert und danach das Intensitätsverhältnis $I_{Ag(AgJ + AgBr)} : I_J$ gebildet. Die so erhaltenen Werte benutzt man wie bei der Chloridbestimmung zur Aufstellung von Eichkurven und zur Ermittlung des unbekannten Bromidgehaltes der Analysenlösungen.

2) Indirekte Bestimmung mit unabhängigem Bezugsstandard

a) Allgemeines Prinzip

Nicht immer läßt sich für die indirekte Bestimmung eines Elementes ein geeigneter Bezugsstandard finden, der mit dem gleichen röntgenfluoreszenzspektrometrisch gut meßbaren Gegenion

wie das zu bestimmende leichte Element ausgefällt werden kann. Man wählt in diesem Fall ein zweites Fällungsreagenz und fällt das zu bestimmende Element und den Bezugsstandard gleichzeitig aus. Hier hat man also einen unabhängigen Bezugsstandard, der mit der gut meßbaren Komponente des Fällungsreagenzes 1 des zu bestimmenden Elementes keinen Niederschlag bildet. Das unabhängige Bezugselement gibt man in gleicher Menge als Bezugsstandard zu allen Eich- und Analysenproben hinzu. Man mißt die Fluoreszenzintensität einer Komponente des Niederschlages des zu bestimmenden Elementes und des Bezugsstandards und bildet das Intensitätsverhältnis 1 Element des Niederschlages des Fällungsreagenzes 1 : 1 Bezugselement. Dieses Intensitätsverhältnis ist von der Menge des zu bestimmenden Elementes abhängig und wird daher zur Aufstellung von Eichgeraden und zur Ermittlung des Analysengehaltes verwendet.

b) Die Sulfatbestimmung als Beispiel für die Anwendung der neuen indirekten Methode mit einem unabhängigen Bezugsstandard

Sulfat bildet mit Bariumionen einen schwerlöslichen Niederschlag. Es gibt jedoch kein geeignetes Bezugselement, das unter den Fällungsbedingungen mit Bariumionen auch einen Niederschlag bildet. Daher wählt man einen unabhängigen Bezugsstandard, der mit einem anderen Ion einen schwerlöslichen Niederschlag bildet. Für die Sulfatbestimmung wurde Silber als Bezugselement gewählt, das als Silbernitrat in gleicher Menge zu den Eich- und Analysenlösungen zugegeben wird. Als Fällungsreagenz wählt man Bariumchlorid, und man erhält ein Niederschlagsgemisch aus Bariumsulfat und Silberchlorid. Enthält die Sulfatlösung bereits Halogenide oder Pseudohalogenide, so setzt man sich eine Lösung an, die Silbernitrat und Bariumnitrat enthält, und gibt hiervon zu allen Eich- und Analysenlösungen die gleiche Menge hinzu. Durch die gemeinsame Zugabe von Fällungsreagenz und Bezugsstandard erreicht man eine gleichzeitige Niederschlagsbildung von BaSO_4 und AgCl . Man hat natürlich darauf zu achten, daß der Gehalt an Halogenid in der Sulfatlösung zur vollständigen Ausfällung des Bezugsstandards Silber ausreicht. Dies ist durch Ansäuern mit Salz-

säure leicht zu erreichen. Danach mißt man bei den einzelnen Proben die Intensität der Barium- und Silber K_{α} -Linie und bildet das Intensitätsverhältnis von $I_{Ba} : I_{Ag}$. Ist kein Sulfat in der Lösung vorhanden, so ist die Bariumintensität gleich null. Die Eichgerade geht bei einem unabhängigen Bezugsstandard durch den Nullpunkt. Aus den erhaltenen Intensitätsverhältnissen der Eichproben kann man eine Eichgerade aufstellen (Abbildung 2) und dann zu den aus den Messungen erhaltenen Intensitätsverhältnissen, z.B. a in Abbildung 2, der Analysenproben die gesuchte Sulfatmenge, b in Abbildung 2, ablesen.

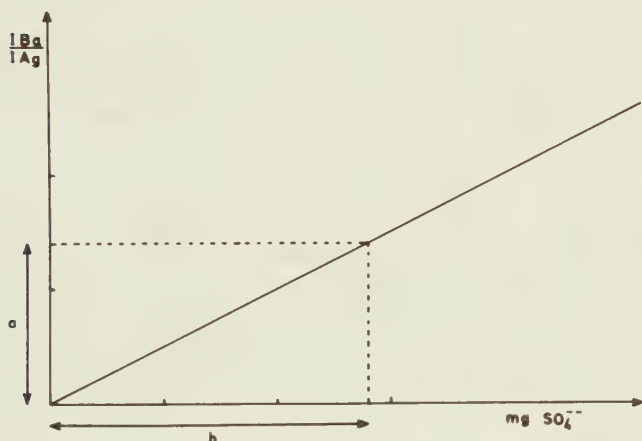


Abbildung 2: Sulfatbestimmung mit Silbernitrat als unabhängigen Bezugsstandard und einem eingezeichneten Analysenwert. a: aus den Messungen berechnetes Intensitätsverhältnis der Analyse, b: ermittelter Sulfatwert.

Ergebnisse:

Die beiden Verfahren mit abhängigem und unabhängigem Bezugsstandard wurden in dieser Arbeit nicht nur auf die als Beispiel geschilderten Bestimmungen von Chlorid und Bromid bzw. Sulfat angewendet, sondern auch zur Bestimmung von Thiocyanat, Cyanid und Phosphat benutzt. Eine Übersicht über alle erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1:

Bestimmtes Anion	Ausgangskonzentration in Norm.	Bezugsstandard	Fällungsform	Bereich in μg	Zahl der Analysen	Standardabweichung in % *)
Cl^-	10^{-4}	Br^-	$\text{AgCl}/$	18 - 71	9	1,72
	10^{-4}	Br^-	AgBr	35 - 177	11	2,85
Cl^-	10^{-3}	J^-		390 - 3545	43	1,60
	10^{-3}	J^-		44 - 161	15	1,54
	10^{-4}	J^-	$\text{AgCl}/$	35 - 89	14	2,42
	10^{-4}	J^-	AgJ	35 - 142	7	2,05
	10^{-5}	J^-		18 - 53	26	4,06
Cl^- neben Br^-	10^{-3}	J^-	$\text{AgCl}/$	35 - 142	20	3,0
	10^{-3}		$\text{AgBr}/$ AgJ	80 - 240	20	2,9
SCN^-	10^{-3}	J^-	$\text{AgSCN}/$	290 - 1162	23	1,95
	10^{-3}	J^-	AgJ	232 - 871	10	1,83
CN^-	$2 \cdot 10^{-3}$	J^-	$\text{AgCN}/$	13 - 77	13	1,99
	$2 \cdot 10^{-3}$	J^-	AgJ	26 - 92	11	2,38
PO_4^{3-}	10^{-3}	AsO_4^{3-}	$\text{Ag}_2\text{TlPO}_4/$ $\text{Ag}_2\text{TlAsO}_4$	976 - 9580	46	1,55
SO_4^{2-}	10^{-2}	Ag^+	$\text{BaSO}_4/$	2400 - 9610	40	2,49
	10^{-2}	Ag^+	AgCl	2400 - 7200	22	2,40

*) Siehe Bemerkung Seite 67.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß selbst im unteren Mikrogrammbereich Standardabweichungen unter 3 % zu erreichen sind. Es fällt ferner auf, daß die Standardabweichungen bei gleichen Ausgangskonzentrationen und ähnlichem Bereich Schwankun-

gen zeigen, die nicht allein mit der unterschiedlichen Zahl der Analysen pro Analysenserie erklärt werden können. Diese Schwankungen sind in erster Linie auf apparative Fehler zurückzuführen. Für die Ergebnisse ist aber auch die gewählte Menge an Bezugselement pro Analysenprobe für eine Serie von großer Bedeutung, wie im Kapitel VI₂ Abschnitt 4 besprochen wird. So wurde z.B. bei der zweiten Chloridbestimmungsserie mit Bromid als Bezugselement die doppelte Menge an Bezugsstandard pro Probe zugegeben. Man erhält in diesem Fall eine größere Standardabweichung, was nach den Überlegungen auch zu erwarten war.

Die experimentell erhaltenen Standardabweichungen entsprechen gut den mit den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung berechneten Werten. Nur bei der Bestimmung von Chlorid in 10^{-5} normalen Ausgangslösungen und bei der Sulfatbestimmung liegen die experimentellen Werte deutlich über den theoretisch erwarteten Standardabweichungen. Hier werden wahrscheinlich bei den Fällungsreaktionen die gestellten Bedingungen weniger gut erfüllt als bei den anderen Bestimmungen.

Für die Anwendbarkeit der beschriebenen Arbeitsweisen sind eine Reihe von Voraussetzungen zu erfüllen, die aus Gründen der Übersichtlichkeit in der bisherigen Darstellung nicht erwähnt wurden. In dem folgenden Kapitel werden die einzuhaltenen chemischen und röntgenfluoreszenzanalytischen Bedingungen behandelt und die nach der Statistik zu erwartenden Fehler diskutiert.

VI. Diskussion der indirekten Bestimmungsmethode

1. Die Wahl des Bezugsstandards

Wie bei der allgemeinen Beschreibung dieser neuen indirekten Bestimmungsmethode z.T. schon angedeutet wurde, erhält man die bestmöglichen Ergebnisse bei der Einhaltung folgender Bedingungen:

- 1) Das indirekt zu bestimmende Element und das Bezugselement (mit Ausnahme eines "unabhängigen Bezugsstandards") müssen einen schwerlöslichen, stöchiometrischen Niederschlag bilden.
- 2) Das Fällungsreagenz für das indirekt zu bestimmende Element und das Bezugselement müssen spektrometrisch gut meßbare Fluoreszenzlinien besitzen.
- 3) Die beiden Elemente müssen beim Ausfällen ein möglichst homogenes Niederschlagsgemisch bilden. Nachfällungen und Entmischungen durch Altern oder beim Abfiltrieren dürfen nicht auftreten.
- 4) Die Massenschwächungskoeffizienten der Niederschläge für die ausgewählten Fluoreszenzlinien sollen sich möglichst wenig voneinander unterscheiden. Eine Interelementanregung ist zu vermeiden.

Für die Chloridbestimmung wurde zunächst Bromid als Bezugsstandard gewählt und als Fällungsform die stöchiometrisch gebildeten Silberhalogenide. Silber und Brom sind röntgenfluoreszenzspektrometrisch gut meßbare Elemente. Silberchlorid (pL: 10) und Silberbromid (pL: 12,4) unterscheiden sich im Löslichkeitsprodukt nur durch den Faktor $4 \cdot 10^{-3}$, die Gefahr einer fraktionierten Fällung ist sehr gering. Beide Halogenide kristallisieren im NaCl-Gitter. Daher kann man mit der Bildung eines homogenen Niederschlagsgemisches rechnen, und Entmischungen sind beim Abfiltrieren nicht zu befürchten. Von den vier oben genannten Bedingungen werden durch Bromid als Standard drei in idealer Art und Weise erfüllt, bei der vierten Bedingung ist das leider nicht der Fall, denn der Massenabsorptionskoeffizient eines Silberchlorid-Silberbromidniederschlages

ist für die Ag K_{α} -Linie wesentlich kleiner als für die Br K_{α} -Linie. Daher kann der Matrixeffekt und die Selbstabsorption bei Bromid als Bezugselement nur bei sehr dünnen Schichten vernachlässigt werden. Überschreitet man diesen Bereich, so ist das Intensitätsverhältnis $I_{\text{Ag}} : I_{\text{Br}}$ auch bei gleicher Zusammensetzung eines Niederschlaggemisches von der Schichtdicke abhängig. Damit entfällt eine Grundvoraussetzung dieser indirekten Bestimmungsmethode, die besagt, daß bei einer Analysenserie mit konstanter Bezugsstandardmenge Intensitätsänderungen nur bei unterschiedlichem Gehalt des indirekt zu bestimmenden Elementes auftreten dürfen. Ganz allgemein gilt für einen Niederschlag, daß mit wachsender Schichtdicke die Abweichungen von der Linearität zwischen den gemessenen Impulsen einer Fluoreszenzlinie und der Schichtdicke zunehmen. Diese Tatsache ist jedoch für die beschriebene indirekte Methode bei gleich großem Massenschwächungskoeffizienten der charakteristischen Strahlung der gemessenen Elemente bedeutungslos, denn durch die Bildung des Intensitätsverhältnisses hebt sich dieser Effekt in diesen Fällen auf, und man erhält unabhängig von der Schichtdicke einen konstanten Wert.

Bei den Fluoreszenzlinien von Bromid und Silber sind diese Voraussetzungen jedoch nicht gegeben, denn die Br K_{α} -Strahlung wird mit zunehmender Schichtdicke des Niederschlages wesentlich stärker geschwächt als die Silberstrahlung. Die Intensitätszunahme des Zählers I_{Ag} ist demnach relativ größer als die des Nenners I_{Br} , und das ist gleichbedeutend mit einem Anwachsen des Intensitätsverhältnisses $I_{\text{Ag}} : I_{\text{Br}}$. Erst wenn für beide Wellenlängen das Gebiet "unendlich dicker" Schichten erreicht wird, was beim Silber später der Fall ist als beim Brom, bleibt das Intensitätsverhältnis wieder konstant, da jetzt eine weitere Zunahme der Schichtdicke keine Intensitätserhöhung bewirkt. Von diesem Bereich ist man zumindest beim Silber bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Bestimmungen noch weit entfernt.

Nun wäre es denkbar, daß man an Hand von Proben mit verschiedenen Niederschlagschichtdicken und gleicher Zusammensetzung für jede Silberimpulszahl einen Korrekturfaktor x für die Bromintensität bestimmt, damit man trotz unterschiedlicher

Massenschwächungskoeffizienten ein konstantes Intensitätsverhältnis $I_{Ag} : I_{Br.x}$ bekommt. Das ist bei den Silberhalogeniden bei 10^{-3} molaren Ausgangslösungen nicht möglich, da diese Niederschläge zur Flockenbildung neigen und aus diesem Grunde reproduzierbare Schichten ohne Hilfsmittel nicht herzustellen sind. Durch Zusatz von 50 mg reinstem Zellulosepulver, Entfernen des Niederschlag-Zellulosegemisches vom Filter und Pressen zu dünnen Plättchen bei $0,3 \text{ to cm}^{-2}$ lassen sich diese Schwierigkeiten umgehen. Bei Niederschlagsmengen bis zu einigen Milligramm liegt man jetzt schon in einem Gebiet, in dem sich die unterschiedlichen Massenschwächungskoeffizienten noch nicht bemerkbar machen. Da die Arbeitstechnik mit Zellulosepulverzusatz sehr umständlich und zeitraubend ist, wurde zur Präparatenherstellung bei Bromid als Bezugselement ein vereinfachtes Verfahren entwickelt, das auf jegliche Hilfsmittel oder Zusätze zur Bildung einer homogenen Niederschlagschicht verzichten kann. Man arbeitet mit etwa 10^{-4} normalen Lösungen, die man sich durch Verdünnen herstellt, und bestimmt Chlorid im Mikrogrammbereich. In diesem Konzentrationsbereich fallen nicht sofort Silberhalogenidflocken aus, sondern die Lösung zeigt nur eine schwache Trübung. Nach etwa 30 Minuten, vor dem Absetzen des Niederschlages, wird abfiltriert. Da die Trübung aus sehr kleinen Silberhalogenidpartikeln besteht, kann man nicht die konventionellen Zellulosefilterpapiere benutzen, da sie keine quantitative Abtrennung ermöglichen. Für die Filtration dieser feinkörnigen Niederschläge haben sich Millipore-Filter mit einem Porendurchmesser von $0,22 \mu\text{m}$ hervorragend bewährt. Mit ihnen ist eine quantitative Abtrennung der Silberhalogenide in einem Bruchteil (1:40) der für die gebräuchlichen Zellulosefilter erforderlichen Zeit möglich. Durch das schnelle Absaugen läßt sich der Fehler durch Lösungsverluste beim Auswaschen des Niederschlages sehr klein halten. Da man vor dem Absetzen des Niederschlages filtriert, erhält man ohne weitere Zusätze eine sehr gleichmäßige Verteilung des Niederschlages auf dem ebenen Millipore-Filter. Diese Schicht ist noch so dünn, daß sich die unterschiedlichen Matrix- und Selbstabsorptionseffekte für die Silber- und Brom K_{α} -Linie nicht bemerkbar machen. Damit sind alle Voraussetzungen für eine sinnvolle Anwendung der neuen indirekten Bestimmungsmethode gegeben.

Für die Chlorid-, Thiocyanat- und Cyanidbestimmung steht mit dem Bezugselement Jod in der Form des Jodides ein weiterer Bezugsstandard zur Verfügung. Jodid bildet mit Silbernitrat einen schwerlöslichen Niederschlag. Die Jod K_{α} -Linie läßt sich mit dem Spektrometer gut messen, doch ist die Nachweisempfindlichkeit verglichen mit der Br K_{α} -Linie um fast ein Drittel geringer. Die Unterschiede zwischen den Löslichkeitsprodukten von AgJ ($pL = 16$), AgSCN ($pL = 12$), AgCN ($pL = 11,4$) und AgCl ($pL = 10$) sind so groß, daß zumindest beim AgCl eine fraktionierte Fällung nicht ausgeschlossen werden kann. Da AgJ im Gegensatz zu AgCl und AgBr im ZnS-Gitter auskristallisiert, kann man nicht mit Sicherheit ein homogenes Niederschlagsgemisch erwarten. Die ersten drei Bedingungen werden also nur mit gewissen Einschränkungen erfüllt. Dafür wird die vierte Bedingung beim Jodid besser als beim Bromid als Bezugselement eingehalten, denn die Differenz der Massenabsorptionskoeffizienten eines Niederschlagsgemisches für die Ag K_{α} - und J K_{α} -Linie ist wesentlich kleiner als beim Bromid als Bezugsstandard. Aus diesem Grunde kann der Matrixeffekt und die Selbstabsorption schon bei 10^{-3} normalen Ausgangslösungen und Niederschlagsmengen im Milligrammbereich auch ohne Zellulosezusatz vernachlässigt werden. Allerdings ist eine Interелеmentanregung des Silbers durch das Jodid nicht auszuschließen, da die J K_{α} -Linie vor der Silberabsorptionskante liegt. Aus den Korrelationskoeffizienten von 0,999 für die Eichkurven und den guten Analyseergebnissen kann man jedoch schließen, daß die Interелеmentanregung kein Gewicht hat und daß die vier Bedingungen befriedigend erfüllt werden. Jod in der Form des Jodides ist also ein geeignetes Bezugselement für die indirekte Bestimmung von Chlorid, Thiocyanat und Cyanid.

Für die Phosphatbestimmung wurde Arsenat als Bezugsstandard gewählt und als Fällungsform Silberthalliumarsenat bzw. Phosphat (Ag_2TlAsO_4). Arsenat und Phosphat bilden Mischkristalle, so daß man bei der Fällung mit der Bildung eines völlig homogenen Niederschlagsgemisches rechnen darf. Silber, Thallium und Arsenat lassen sich röntgenspektrometrisch gut messen, aber während der Massenschwächungskoeffizient bei der Thallium L_{α} - und As K_{α} -Linie für alle Niederschlagsgemische fast den

gleichen Wert hat, ist das bei der Ag K_{α} -Linie auch nicht annähernd der Fall. Deshalb wählt man die Tl L_{α} - und die As K_{α} -Linie für die Messungen, weil bei diesen beiden Elementen alle vier Bedingungen in idealer Weise erfüllt werden. Das Intensitätsverhältnis eines Niederschlages von konstanter Zusammensetzung hat bei diesen Elementen in jedem Bereich, bei sehr dünnen und unendlich dicken Schichten sowie bei den Übergängen, stets den gleichen Wert.

Bei der Sulfatbestimmung wurde als Fällungsform das Bariumsulfat und als Bezugselement Silber, ausgefällt als AgCl, gewählt. Sowohl Barium als auch Silber lassen sich mit dem Spektrometer messen. Die Löslichkeitsprodukte sind bei beiden Niederschlägen gleich ($pL = 10$), aber dieser Wert sagt nichts über die Fällungsgeschwindigkeit, Alterung oder Niederschlagsform aus, da beide Niederschläge kristallographisch sehr verschieden sind. Man kann daher aus den bekannten Tatsachen nur unsichere theoretische Voraussagen machen, ob die drei ersten Bedingungen ausreichend erfüllt werden. Die vierte Bedingung, die ähnliche Massenabsorptionskoeffizienten für die zur Messung ausgewählten Fluoreszenzlinien verlangt, wird in etwa erfüllt. Daher erschien es sinnvoll, eine indirekte Sulfatbestimmung mit Silber als Bezugselement zu versuchen und experimentell zu untersuchen, ob die vier Bedingungen erfüllt werden. Die Ergebnisse bestätigen die Überlegungen, und der etwas größere Fehler ist sicher dadurch bedingt, daß der $BaSO_4$ -Niederschlag bekanntlich zur Adsorption und zu Einschlüssen neigt und daher das Ba/SO_4 -Verhältnis nicht immer stöchiometrisch exakt definiert ist.

Zusammenfassend läßt sich zur Wahl eines Bezugselementes bei gewählter Fällungsreaktion des indirekt zu bestimmenden Elementes folgendes sagen:

Bei der Wahl des Bezugsstandards müssen im allgemeinen Kompromisse geschlossen werden, die sich nach der Menge und der Konzentration des zu bestimmenden Elementes und nach der geforderten Standardabweichung richten. Die vier aufgestellten Bedingungen sind gleichwertig. Es ist daher nicht erlaubt, einen der vier Gesichtspunkte zu vernachlässigen. Wie bei

vielen anderen Verfahren entscheidet die am schlechtesten eingehaltene Bedingung über das Analysenergebnis.

2. Fehlerbetrachtungen

Die bei der indirekten Bestimmung auftretenden Fehler können in vier Kategorien eingeteilt werden:

- 1) Fehler bei der Probenherstellung
- 2) Durch die Röntgenfluoreszenz bedingte methodische Fehler
 - a) Matrixeffekt
 - b) Heterogenitätseffekt
 - c) Untergrundbestimmung
 - d) Zerstörung des Niederschlages durch Röntgenstrahlen
 - e) Statistische Fehler
- 3) Apparativer Fehler
 - a) Instabilität der Netzspannung
 - b) Reproduzierbarkeit der Goniometereinstellung und des Probeneinschubes
 - c) Einfluß von Temperaturschwankungen
 - d) Apparatedrift
- 4) Fehlerfortpflanzung in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge an Bezugsstandard

1) Die Fehlerquellen bei der Niederschlagsbildung sind aus der Gravimetrie bekannt. Bei dieser indirekten Bestimmungs-
methode sind es in erster Linie die Adsorption des Fällungsre-
agenzes (Erhöhung des Intensitätsverhältnisses) sowie der Ein-
bau oder Einschluß des zu bestimmenden Elementes mit Fremd-
ionen in das Gitter (Erniedrigung des Intensitätsverhältnis-
ses), die die Analysenergebnisse verfälschen können. Durch
die bekannten Arbeitstechniken können diese Fehler klein ge-
halten werden, wie z.B. durch langsames Ausfällen des Nieder-
schlages in der Hitze. Die Fehler, die durch Entmischen des
Niederschlages oder durch fraktionierte Fällung auftreten
können, sind bereits im Abschnitt VI, "über die Wahl des
Bezugsstandards" diskutiert worden.

2)

a) Die Berechnung des Matrixeffektes für ein Mehrkomponentengemisch ist nur in Spezialfällen unter besonderen Voraussetzungen möglich. (Unendlich dicke Schichten oder sehr dünne Schichten mit bekannter Schichtdicke, monochromatische Primärstrahlung, Vernachlässigung der Interelementanregung.) In vielen Fällen weichen die theoretisch berechneten Werte wegen unzulässiger Vereinfachungen stark von den experimentell gefundenen Werten ab. Eine umfangreiche Literatur (55) beweist diese Schwierigkeiten und zeigt anschaulich, daß eine allgemeine Lösung dieses Problems noch aussteht.

Ein Berechnungsversuch des Matrixeffektes für die in dieser Arbeit benutzten Niederschläge erscheint nicht sinnvoll, da weder die Vereinfachung unendlich dicker Schichten noch sehr dünner Schichten gemacht werden kann. Auch ist bei den flockigen Silberhalogenidniederschlägen eine gleichmäßige Schichtdicke im Milligrammbereich nicht zu erreichen. Bei der Wahl des Jodids als Standard ist eine Interelementanregung denkbar, da die $\text{Jod } K_{\alpha}$ -Strahlung vor der Absorptionskante des Silbers liegt.

Die Versuchsergebnisse dieser Arbeit und der Diplomarbeit (56) rechtfertigen folgende qualitative Aussagen: Mit größer werdender Wellenlängendifferenz der beiden zu messenden Fluoreszenzlinien, d.h. mit wachsender Differenz der Massenabsorptionskoeffizienten steigt die Standardabweichung der Analyseergebnisse. Die Bedeutung des Matrixeffektes und der Selbstabsorption für die in dieser Arbeit beschriebenen Bestimmungsverfahren sowie die Möglichkeiten zur Ausschaltung dieses Fehlers wurden im Kapitel VI₁ ausführlich besprochen.

b) Heterogenitätseffekt

Auf eine Bestimmung des Heterogenitätseffekts wurde verzichtet, da nach den Angaben in der Literatur und den Lehrbüchern (26, 57) der Fehler im Bereich sehr kleiner Korngrößen, wie sie bei den untersuchten Niederschlägen vorkommen, nicht meßbar ist. Ob die Niederschlagspartikel heterogen zusammengesetzt waren, z.B. im Zentrum ein hoher Silberjodidanteil und in den äußeren Schichten ein größerer Anteil von Silberchlorid,

konnte nicht untersucht werden. Auch über Entmischungseffekte können keine konkreten Aussagen gemacht werden. Durch Lösen des Niederschlagsgemisches und nachfolgende Messung der charakteristischen Fluoreszenzlinien kann zwar der Heterogenitätseffekt aufgehoben werden, aber durch die starke Empfindlichkeitserniedrigung steigt der statistische Fehler so sehr an, daß sinnvolle Vergleiche mit den Messungen des Niederschlagsgemisches oder Abschätzung des Heterogenitätseffektes in diesem Konzentrationsbereich nicht möglich sind.

c) Untergrundbestimmung

Durch ein günstiges Verhältnis von Linienintensität zu Untergrund ist der Fehler bei der Untergrundbestimmung für das Analysenergebnis von untergeordneter Bedeutung. Bei der Phosphatbestimmung tritt bei hohen Thalliumintensitäten eine Überlappung mit der As K_{α} -Linie ein. Dies macht eine zusätzliche Korrektur erforderlich, um Fehler auszuschließen und die Linearität in einem großen Bereich zu garantieren.

d) Zerstörung des Niederschlages durch Röntgenstrahlen

Die Röntgenstrahlen zerstören Silberhalogenide, was an einer Schwärzung des Niederschlages zu erkennen ist. Eine meßbare Intensitätsänderung der Jodlinie tritt aber erst nach Stunden auf.

e) Statistische Fehler

Der statistische Fehler wurde durch mindestens zweimaliges Messen der Analysen- und Untergrundlinie sowie hohe Intensitäten möglichst klein gehalten. Unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzungsgesetze liegt die statistische Standardabweichung für das Intensitätsverhältnis zwischen 0,1 und 0,7 %. In Ausnahmefällen wurden auf Grund statistischer Berechnungen Standardabweichungen um 2 % erhalten.

3)

a) Instabilität der Netzspannung

Bei der RFA wird der Fehler des Analysenergebnisses bei Ausschaltung methodischer Fehlerquellen in erster Linie von der

Qualität des Röntgenspektrometers bestimmt. Der bei dieser Arbeit benutzte Apparat lieferte erst nach einer gründlichen Überholung befriedigende Werte. Die Spannungsschwankungen des Netzes konnten von den Stabilisatoren nur zum Teil ausgeglichen werden. In den Spitzenbelastungszeiten erhielt man bei Intensitätsmessungen Standardabweichungen, die drei- bis fünfmal über den nach statistischen Berechnungen zu erwartenden Fehlern lagen.

b) Reproduzierbarkeit der Goniometereinstellung

Das Goniometer ermöglichte zu Beginn der Arbeit keine reproduzierbare Einstellung. Daher wurde bei den ersten Versuchsserien die Intensität nicht im Maximum der Fluoreszenzlinie, sondern in einem Intervall von 1° oder weniger gemessen. Kleine Verschiebungen durch ein schlechtes Goniometer haben im Bereich des Untergrundes keinen Einfluß auf die Intensitätsmessung. Im Bereich des Linienmaximums können Einstellverschiebungen große Intensitätsunterschiede zur Folge haben. Nach der Überholung des Gerätes wurden die Intensitäten im Linienmaximum gemessen, da bei den Intervallmessungen die Empfindlichkeit abnimmt und der Fehler wegen des ungünstigeren Verhältnisses von Bruttolinie zu Untergrund größer wird.

c) Einfluß von Temperaturschwankungen

Über Einflüsse von Temperaturschwankungen auf den LiF-Kristall berichten F.S. Lee und W.J. Campbell (58). Aber auch die Elektronik des Zähl- und Registerteiles sowie der Verstärkungsfaktor des Sekundärelektronenvervielfachers sind temperaturabhängig. Intensitätsmessungen der $Pt\ L_{Y_1}$ -Linie bei festgestelltem Goniometer und Probenhalter ergaben bei $13^\circ C$ eine Impulszahl von 223776 (Mittelwert von 8 Messungen) in 100 Sekunden. Bei $29^\circ C$ Raumtemperatur sank die Impulszahl auf 208645. Die Wiederholung des Versuches ergab bei $17,3^\circ C$ 217088 Impulse in 100 Sekunden und bei $30^\circ C$ 202624 (Mittelwerte aus 8 Messungen). Die Impulsdifferenz betrug im ersten Fall 946 pro Grad Celsius und im zweiten Fall 1140, was etwa 0,5 % entspricht. Unter Berücksichtigung langfristiger Spannungsschwankungen und einer mit Sicherheit anzunehmenden fehlenden linearen Abhän-

gigkeit der Intensitätsänderungen von der Temperatur zeigen diese Ergebnisse dennoch anschaulich, daß bei Temperaturschwankungen im Spektrometerraum mit zusätzlichen Fehlern gerechnet werden muß.

d) Apparatedrift

Durch umfangreiche Meßserien konnte bewiesen werden, daß bei Dauerbetrieb des Spektrometers die Standardabweichung der Meßwerte kleiner wird. Vergleiche der Mittelwerte von je acht Messungen mit Standardabweichungen von 0,4 bis 0,6 % einer Probe mit fest eingestelltem Goniometer und Probenhalter zeigten innerhalb von 48 Stunden bei gleicher Raumtemperatur Standardabweichungen von 0,8 %. Bei einem um 9 Uhr in einem nicht klimatisierten Raum eingeschalteten Spektrometer beträgt der Intensitätsabfall in der ersten Stunde 1,5 %, innerhalb der nächsten sechs Stunden noch einmal 1,5 %. Über viele Stunden konstante Meßwerte erhält man erst nach 4 bis 8 Betriebsstunden. Mit der Bildung des Intensitätsverhältnisses ist zwar mit einer Reduzierung des Fehlers zu rechnen, aber die besseren Analysenergebnisse und die Reproduzierbarkeit einer Eichkurve über Wochen beim Dauerbetrieb des Spektrometers zeigen, daß dieser Fehler nicht unterschätzt werden darf.

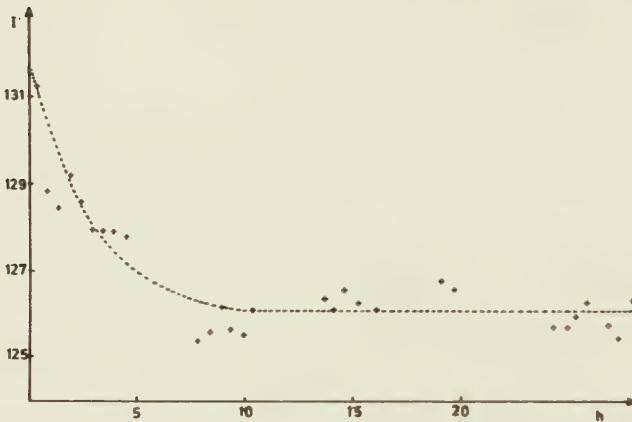


Abbildung 3: Intensitätsschwankungen in Abhängigkeit von der Zeit bei fest eingestelltem Goniometer und Probenhalter. Ordinate: Intensität einer Fluoreszenzlinie mit dem Untersezungsfaktor 1600, Abszisse: Zeit in Stunden (0 h gleich 8⁰⁰, Einschaltzeit), + Mittelwerte aus acht Messungen.

4) Fehlerfortpflanzung in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge an Bezugsstandard

Bei einem abhängigen Bezugsstandard richtet sich der Fehler des Analysenwertes auch nach der zugesetzten Menge des Bezugselementes. In diesen Fällen, in denen die Eichkurve nicht durch den Nullpunkt geht, ergibt sich nach den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung für den relativen Fehler (f_x) des Analysenwertes:

$$f_{x \text{ relativ}} = \frac{V}{V - V_0} \cdot f_V \text{ relativ}$$

f_V = Fehler des Intensitätsverhältnisses V , V = Intensitätsverhältnisse der Analysenproben, V_0 = Intensitätsverhältnis des reinen Bezugsstandards. Bei konstantem relativen Fehler der Intensitätsverhältnisse ergibt sich für den zugehörigen Analysenfehler folgendes Bild.

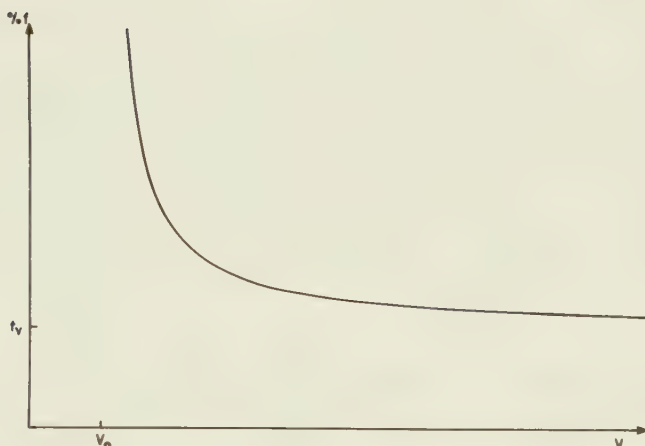


Abbildung 4: Abhängigkeit des Analysenfehlers vom Intensitätsverhältnis.
Ordinate: Standardabweichung in Prozenten, Abszisse: Intensitätsverhältnis V , f_V : Standardabweichung der Intensitätsverhältnisse V , V_0 : Intensitätsverhältnis von reinem Bezugsstandard.

Der Fehler der Analysenwerte wird mit wachsendem V kleiner und nähert sich dem relativen Fehler des Intensitätsverhältnisses. Für kleine Werte von V , wenn sich V dem Wert V_0 nähert, d.h. bei sehr geringen Mengen des zu bestimmenden Elementes, verglichen mit der Menge des Bezugsstandards, wird der Fehler des Analysenwertes sehr groß. Nach diesen Überlegungen würde man sehr geringe Mengen des Bezugselementes zu den Eich- und Analysenproben zugeben, um ein großes Intensitätsverhältnis zu bekommen und den Fehler so klein wie möglich zu halten. Mit sinkender Intensität einer Fluoreszenzlinie und einer ungünstigen Differenz der Bruttolinie zum Untergrund wächst jedoch der Fehler bei der Intensitätsbestimmung. Daher muß der relative Fehler eines Analysenwertes bei einer bestimmten Bezugsstandardmenge ein Minimum erreichen. Auf den folgenden Seiten wird ein Weg zur Ermittlung der günstigsten

Bezugsstandardmenge unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzungsgesetze angegeben:

Der Fehler des Intensitätsverhältnisses V setzt sich aus den Fehlern der einzelnen Intensitätsmessungen zusammen:

$I(\text{AgCl} + \text{AgJ} + \text{UAg})$ = Bruttointensität der Ag K_{α} -Linie, $I(\text{UAg})$ = Untergrund der Ag K_{α} -Linie, $I(\text{J} + \text{UJ})$ = Bruttointensität des Bezugselementes der J K_{α} -Linie, $I(\text{UJ})$ = Untergrund der J K_{α} -Linie. Setzt man voraus, daß der Fehler aller Messungen bei den verschiedenen Wellenlängen gleich groß ist (f $I(\text{Ag} + \text{UAg})$ = f $I(\text{UAg})$ = f $I(\text{J} + \text{UJ})$ = f $I(\text{UJ})$), so erhält man nach den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung für den Fehler des Analysenergebnisses x :

$$f_x \text{ rel.} = \frac{f}{I(\text{AgCl}) \cdot K \cdot c} \sqrt{A}$$

$$A = K^2 \cdot c^2 \cdot [(I(\text{AgCl}) + V_0 \cdot K \cdot c + I(\text{UAg}))^2 + I(\text{UAg})^2] + (I(\text{AgCl}) + V_0 \cdot K \cdot c)^2 \cdot [(K \cdot c + I(\text{UJ}))^2 + I(\text{UJ})^2]$$

f = Fehler der einzelnen Messungen (Bedingung für diese Form der Ableitung: gleich groß für alle Messungen)

c = Bezugsstandardmenge

$K = \frac{I(\text{J})}{c}$, Intensität des Bezugselementes, dividiert durch die Menge des zugegebenen Bezugselementes

V_0 = Intensität des reinen Bezugsstandards, $I(\text{AgJ}) : I(\text{J})$.

Die Abhängigkeit des Fehlers des Analysenergebnisses von der zugesetzten Bezugsstandardmenge, berechnet nach der obigen Formel, zeigt die Abbildung 5 unter den Voraussetzungen, daß die Intensität des Untergrundes bei allen Analysenproben den gleichen Wert hat, die Intensität des Bezugselementes nicht von der Menge des Analyseelementes abhängt und immer der gleiche Prozentsatz an Niederschlag auf das Filter überführt wird, d.h. ein linearer Zusammenhang zwischen der Intensität der Ag K_{α} -Linie und der Menge an Analysensubstanz besteht.

Aus der Abbildung 5 ist zu ersehen: 1) Mit steigender Menge an Analysensubstanz sinkt der Fehler bei der günstigsten Zugabemenge des Bezugsstandards. 2) Bei größer werdender Analy-

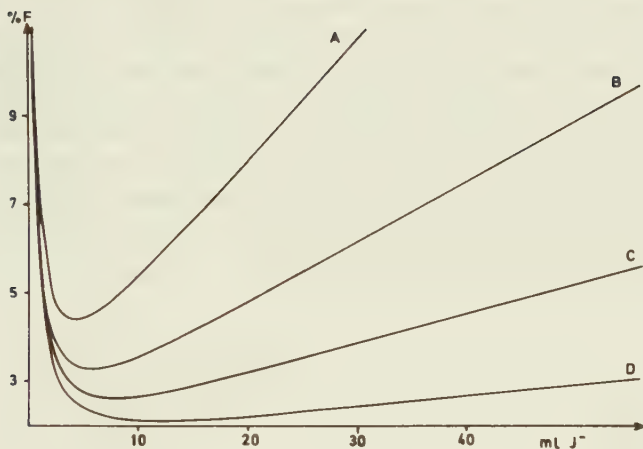


Abbildung 5: Abhängigkeit der Analysenfehler von der zugesetzten Menge an Bezugselement.
Ordinate: Fehler in Prozenten, Abszisse: zugesetzte ml 10^{-4} n Jodid.

A: 5 ml 10^{-4} n Chlorid, B: 10 ml 10^{-4} n Chlorid, C: 20 ml 10^{-4} n Chlorid, D: 50 ml 10^{-4} n Chlorid.

senmenge steigt der Fehler langsamer mit wachsender Bezugsstandardmenge.

Da die erste Ableitung der obigen Gleichung c^4 -Glieder enthält, ist eine einfache rechnerische Lösung der Aufgabenstellung nicht möglich. Daher empfiehlt sich eine graphische Bestimmung der günstigsten Bezugsstandardmenge aus der undifferenzierten Gleichung.

In der Praxis wird man nicht in jedem Fall die theoretisch günstigste Menge an Bezugsstandard der Analysenlösung zusetzen, zumal meistens die Analysenmenge nur in der Größenordnung bekannt ist. Außerdem ist eine sehr genaue Untergrundbestimmung oft schwierig und zeitraubend. Ein gleicher prozentualer Fehler für alle Messungen erfordert für den Untergrund und für geringe Bezugsstandardzugaben lange Meßzeiten. Die Abmes-

sungen sehr kleiner Flüssigkeitsmengen, die sich oft aus den theoretischen Berechnungen ergeben, sind nur mit größerem Fehler möglich. Auch der Prozentsatz an abfiltriertem Niederschlag ist im allgemeinen nicht gleich groß, so daß genaue Berechnungen nicht möglich sind. Daher wird man im allgemeinen eine größere Bezugsstandardmenge zusetzen, als für den günstigsten Fall ermittelt wurde. Eine etwas größere Bezugsstandardmenge bedeutet nur einen kleinen Anstieg des Fehlers, wie aus der Abbildung zu ersehen ist. Im entgegengesetzten Fall, bei der Wahl einer zu geringen Menge an Bezugselement, steigt der Fehler sehr schnell an.

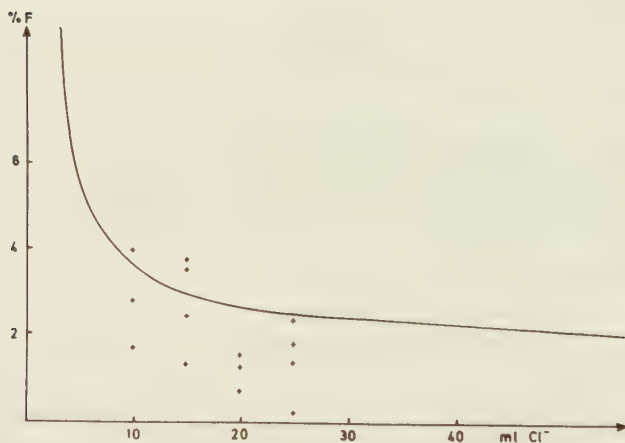


Abbildung 6: Die berechneten Standardabweichungen (Kurve) bei konstanter Bezugsstandardmenge Jodid für unterschiedliche Chloridmengen und die erhaltenen Fehler einer Analysenreihe. Ordinate: Fehler bzw. Standardabweichung in Prozenten, Abszisse: ml 10^{-4} n Chloridlösung. Kurve: berechnete Standardabweichungen, + : erhaltene Analysenfehler.

Die Fehler der Analysenwerte liegen zu 79 % unter der zugehörigen Standardabweichung. Die aus den Fehlern der Analysenwerte berechnete Standardabweichung von 2,42 % liegt etwas unter dem nach der Kurve zu erwartenden Wert. Bei 14 Analy=

senergebnissen und den für die Berechnung der Kurve gemachten Voraussetzungen ist die Übereinstimmung als gut zu bezeichnen.

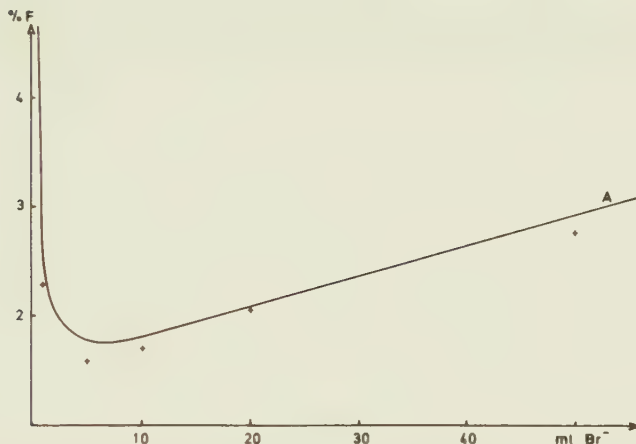


Abbildung 7: Die berechneten und experimentell ermittelten Standardabweichungen für eine konstante Chloridmenge in Abhängigkeit von der Bezugsstandardmenge.
Ordinate: Standardabweichung in Prozenten, Abszisse: ml 10^{-4} n Bromid. A: berechnete Kurve, + : experimentell bestimmte Standardabweichungen aus je acht Analysenproben.

Die experimentell ermittelten Standardabweichungen liegen geringfügig unter den durch den Kurvenverlauf dargestellten berechneten Werten. Bei fünf Vergleichswerten lassen sich jedoch über diese Differenz keine statistisch gesicherten Aussagen machen.

Die Überlegungen über die Abhängigkeit des Analysenfehlers von der zugesetzten Bezugsstandardmenge gelten nicht für die indirekte Bestimmung eines Elementes mit einem unabhängigen Bezugselement, wie z.B. bei der Sulfatbestimmung, bei der die Eichkurven durch den Nullpunkt gehen. In diesem Fall erhält man für den Fehler des Analysenergebnisses:

$$f_{x,rel} = f_{v,rel} \cdot$$

Es gibt keine bestimmte Bezugsstandardmenge, bei der der Analysenfehler ein Minimum durchläuft. Die Fehler bei der Messung der charakteristischen Linien und das Verhältnis Brutto=linie zu Untergrund sind allein für den Fehler des Analyseergebnisses maßgebend. Das Grenzgebiet sehr kleiner Bezugsstandardmengen ist zu vermeiden, da in diesem Bereich der Fehler sehr stark ansteigt.

VII. Zusammenfassung

Es wird eine indirekte röntgenfluoreszenzspektrometrische Bestimmungsmethode für Chlorid, Thiocyanat, Cyanid, Phosphat und Sulfat beschrieben. Das indirekt zu bestimmende Anion und ein in konstanter Menge zugegebener Bezugsstandard werden mit einem gemeinsamen Reagenz ausgefällt, das ebenso wie der Bezugsstandard ein röntgenfluoreszenzspektrometrisch gut meßbares Element besitzt. Das Intensitätsverhältnis der Niederschlagskomponente des Fällungsreagenzes zum Bezugselement wird zur Aufstellung von Eichkurven oder zur direkten Berechnung des Gehaltes an Analysensubstanz benutzt. Die günstigste Bezugsstandardmenge mit dem kleinsten Analysenfehler läßt sich ermitteln. Mitfällungen gut meßbarer Elemente in ähnlicher oder geringerer Konzentration als das Analyselement stören nicht. Vor der Bildung des Intensitätsverhältnisses kann der Einfluß dieser Ionen eliminiert werden oder durch Vergleich mit der bekannten Menge an Bezugselement der Gehalt bestimmt werden. Es können auch unabhängige Bezugselemente als Standard eingesetzt werden, die mit dem Fällungsreagenz des zu bestimmenden Ions keinen gemeinsamen Niederschlag bilden. In diesen Fällen gibt man ein kombiniertes Fällungsreagenz in die Lösung.

Voraussetzung für die Anwendung dieser indirekten Methode ist eine homogene Niederschlagsvermischung und ähnliche Massenschwächungskoeffizienten bei den zur Messung benutzten Fluoreszenzlinien. Eine quantitative Überführung und homogene Verteilung des Niederschlages auf das Filterpapier und eine lineare Abhängigkeit der Intensität von der Schichtdicke ist nicht erforderlich. Hierin ist diese Methode allen indirekten Verfahren überlegen, die die Impulszahlen als das Maß für die vorhandene Menge an Analysensubstanz verwenden. Eine reproduzierbare Überführung und homogene Verteilung des Niederschlages auf ein Filter ist im Milli- und Mikrogrammbereich nur schwer oder gar nicht zu erreichen. Auch die anderen Voraussetzungen beschriebener indirekter Bestimmungsverfahren, eine lineare Abhängigkeit zwischen Schichtdicke und Intensität und die Abwesenheit aller mit dem Fällungsreagenz nieder-

schlagsbildenden Ionen sind in vielen Fällen nicht zu erfüllen. Die Vorteile der indirekten Methode, eine spezifische oder selektive Anreicherung des Analyseelementes und die Abtrennung störender Begleitelemente bleiben erhalten. Die Ergebnisse und die erhaltenen Standardabweichungen von 1,5 bis 3 %, die den aus den Apparatefehlern berechneten Werten entsprechen, beweisen die Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit des Verfahrens.

Die Anwendung der beschriebenen Methode ist nicht auf die angeführten Beispiele beschränkt. Jedes Element, das mit einem gut meßbaren Gegenion einen stöchiometrischen Niederschlag bildet und zu dem unter den Versuchsbedingungen ein brauchbarer Bezugsstandard gefunden wird, kann auf diese Weise quantitativ bestimmt werden.

VIII. Praktischer Teil

Apparate, Geräte, Chemikalien

Alle Messungen wurden mit einem Philips-Vakuum-Spektrographen PW 1540 durchgeführt, mit einem Szintillationszähler als Detektor (1000 Volt, thalliumaktivierter Natriumjodidkristall), Lithiumfluoridanalysatorkristall, einer Röntgenröhre mit Wolframanode und bei der Phosphatbestimmung mit Chromanode (50 Kilovolt, 20 Milliampere), Untersetzungsfaktor 32 und Zeitvorwahl (50 bis 200 Sekunden pro Messung).

Die benutzten Pipetten, Büretten und Meßkolben waren geeicht. Zur Abmessung kleiner Flüssigkeitsmengen wurden Kolbenbüretten der Firma Ströhlein mit 10 und 1 ml Kolbeninhalt verwendet. Für Wägungen stand eine Mettlerwaage B 6 zur Verfügung.

Bis auf Thalliumacetat (chemisch rein) besaßen alle Substanzen das Prädikat "pro analysi". Als Ausgangslösungen wurden 0,1 n Fixanal Natriumchlorid-, Salzsäure-, Kaliumjodid-, Kaliumbromid-, Ammoniumthiocyanat- und Schwefelsäurelösungen angesetzt und mit doppeltdestilliertem Wasser auf die gewünschte Konzentration weiter verdünnt. Die Cyanid-, Phosphat- und Arsenatlösungen wurden durch Einwaagen analysenreiner Substanzen erhalten.

Als Filterpapiere bewährten sich bei 10^{-2} n Sulfatausgangslösungen sowie bei 10^{-3} normalen Chlorid-Thiocyanat- und $2 \cdot 10^{-3}$ normalen Cyanidausgangslösungen Blaubandfilter der Firma Schleicher und Schüll. Bei 10^{-4} und 10^{-5} normalen Ausgangslösungen wurden Millipore-Filter HAWP mit $0,45 \mu\text{m}$ Porendurchmesser und GSWP mit $0,22 \mu\text{m}$ Porendurchmesser eingesetzt. Für die Phosphatbestimmung sind Millipore-Filter BDWP mit $0,6 \mu\text{m}$ Porendurchmesser geeignet. Bei Blaubandfiltern wurden Porzellannutschen "nach Hahn" mit einem Innendurchmesser von 17 mm und bei den Millipore-Filtern zweiteilige Glasfilternutschen mit einem Innendurchmesser von 18 mm benutzt.

Auswertung der Eich- und Analysenwerte

Die Analysenwerte wurden nicht graphisch mit Hilfe von Eichgeraden ermittelt, sondern mit einem Olivetti Tisch-Computer "programma 101" berechnet.

Zur Programmierung wurden folgende Formeln verwendet (nach Doerffel, 59) für den linearen Korrelationskoeffizienten r:

$$r = \frac{N \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{[N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] \cdot [N \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}}$$

Es bedeuten x_i : die Menge an indirekt zu bestimmendem Element in den Eichproben, y_i : das zugehörige Intensitätsverhältnis.

Für $r = 1$ ist ein linearer Zusammenhang zwischen der Menge des indirekt zu bestimmenden Elementes und dem zugehörigen Intensitätsverhältnis gegeben (Doerffel, 59).

Für die bestmöglichen Werte a und b der Eichgeraden

$$y = a + bx \quad (\text{Regressionsrechnung})$$

$$b = \frac{\sum x_i y_i - N \cdot \bar{x} \cdot \bar{y}}{\sum x_i^2 - N \bar{x}^2} ; \quad a = \bar{y} - b \cdot \bar{x}$$

Es bedeuten:

x_i : Menge an indirekt zu bestimmenden Element

y_i : Intensitätsverhältnis

$\bar{x}$: Arithmetisches Mittel der Menge an indirekt zu bestimmendem Element

$\bar{y}$: Arithmetisches Mittel der Intensitätsverhältnisse

N : Anzahl der Wertepaare x_i , y_i

Für die absolute Standardabweichung der gemessenen y_i -Werte zu den mit der Eichgeraden berechneten Y_i -Werten

$$s_{y_i(\text{Eichwerte})} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - Y_i)^2}{N - 2}}$$

Für die absolute Standardabweichung der Steigung b

$$s_b = \frac{\sum y_i(\text{Eichwerte})}{\sqrt{\sum x_i^2 - N \bar{x}^2}}$$

Für die absolute Standardabweichung des Ordinatenwertes a

$$s_a = s_b \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N}}$$

Für die "Standardabweichung" der Analysenwerte s_x

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{(x_i - \bar{x}) \cdot 100}{N - 1} \right)^2}{N - 1}} \quad \%$$

Es bedeuten:

x_i : experimentell gefundene Menge an indirekt zu bestimmendem Element

$\bar{x}$: gegebene Menge an indirekt zu bestimmendem Element

N : Zahl der Analysen

Die Berechnung der Standardabweichung ist nach der allgemeinen Definition nur aus einer großen Zahl von Analysen mit gleichem Gehalt erlaubt. Nach Doerffel (59) ist die Berechnung der Standardabweichung auch aus Analysenergebnissen von Proben mit verschiedenem Gehalt zulässig, wenn der Absolutfehler des Verfahrens über dem gesamten Konzentrationsbereich nahezu konstant bleibt.

Mit den auf der Programmkarte gespeicherten Rechenbefehlen wurden aus den bekannten $\bar{x}$ -Werten und gemessenen y -Werten der Eichproben die Eichgerade, der Korrelationskoeffizient und auch die absoluten Standardabweichungen für die gemessenen $y_i(\text{Eichwerte})$, die Steigung b und den Ordinatenabschnitt a berechnet. Mit den im Computer gespeicherten Werten für a und b lassen sich die zu den gemessenen y_i -Werten gehörenden x_i -Werte, der Fehler bei bekanntem Gehalt und die relative Standardabweichung in Prozenten für eine Analysenserie berechnen. Da für das Rechenprogramm die Stellenzahl nach dem Komma für den Korrelationskoeffizienten, die Steigung, den

Ordinatenabschnitt, die Fehler und die Standardabweichung nicht einzeln, sondern nur für alle gemeinsam eingestellt werden kann, wurden in den Tabellen z.T. aufgerundete Werte angegeben. Dadurch können sich bei Kontrollrechnungen unbedeutende Unterschiede ergeben.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Chlorid-, Thiocyanat- und Cyanidbestimmung mit Jodid als Bezugsstandard

Zu den Eich- und Analysenlösungen wird eine konstante Menge von Kaliumjodid als Bezugsstandard gegeben. Die Zugabemenge des Bezugsstandards richtet sich bei den einzelnen Analysenserien nach dem Gehalt an Analysensubstanz, um den Fehler möglichst klein zu halten. (Siehe Kapitel VI₂ Abschnitt 4.) Mit 6,5%iger Salpetersäure stellt man den Säuregehalt der Lösung auf etwa 0,7 % ein. Bei der Cyanidbestimmung säuert man die Lösung erst nach der Fällung mit einigen Tropfen 6,5 % HNO_3 an, um Verluste zu vermeiden. Man fällt die Halogenide mit 0,1 normaler Silbernitratlösung bei Zimmertemperatur unter Schwenken des Becherglases und schneller Zugabe des AgNO_3 aus einer Bürette unter Abschirmung des Sonnenlichtes aus. Die zugesetzte Menge an Fällungsreagenz richtet sich nach dem Volumen der Analysenlösung. Es wurden jeweils etwa 1 : 20 des Flüssigkeitsvolumens der Analysenlösung an 0,1 n AgNO_3 zugegeben, z.B. 5 ml AgNO_3 bei 100 ml Analysenlösung. Bei 10^{-3} normalen Ausgangslösungen und bei der Verwendung von Blaufiltern läßt man Bechergläser mit dem sich bildenden Niederschlag ca. drei Stunden oder über Nacht stehen. Dann filtert man auf einer Nutsche "nach Hahn" ab, wäscht einmal mit 0,7%iger Salpetersäure (1 bis 2 ml) und viermal mit ca. 2 ml doppeltdestilliertem Wasser. Bei 10^{-4} n bzw. 10^{-5} normalen Ausgangslösungen filtriert man die Niederschläge vor dem Absetzen nach 30 bis 120 Minuten auf ein Millipore-Filter HAWP (0,45 μm Porendurchmesser) oder GSWP (0,22 μm Porendurchmesser) ab. Milliporefilter sind den konventionellen Filtern auch bei größeren Niederschlagsmengen oder höheren Konzentrationen der Ausgangslösungen weit überlegen, da z.B. für das Abfiltrieren vergleichsweise nur 1 : 40 der Zeit benötigt wird und dadurch vor allem beim Nachwaschen des Nie-

derschlag es die Fehler durch Lösungsverluste klein zu halten sind. Des weiteren ist es auf der ebenen Filteroberfläche wesentlich leichter, eine homogene Schichtdicke zu erhalten, da man schon wenige Minuten nach der Zugabe des Fällungsreagenzes mit dem Filtrieren beginnen kann und nicht stundenlang warten muß, bis sich der Niederschlag in Flocken abgesetzt hat und die Partikel durch Alterung ausreichend gewachsen sind.

Das Filter mit dem Niederschlag wird bei etwa 60°C getrocknet, danach in den Probenhalter zwischen zwei Mylarfolien ($6\text{ }\mu\text{m}$) eingespannt und bei der Ag K_{α} - und J K_{α} -Linie 50 bis 200 Sekunden vermessen. Die Untergrundintensität wird für beide Linien bei $17,5^{\circ}$ bestimmt. Jede Linie wird mindestens zweimal eingestellt und vermessen, um den statistischen und apparativen Fehler möglichst klein zu halten. Nach der Subtraktion des Untergrundes wird das Intensitätsverhältnis $I_{\text{Ag K}_{\alpha}} : I_{\text{J K}_{\alpha}}$ gebildet, das zur Berechnung der Eichgeraden und der Analysenwerte benutzt wird.

In Gegenwart unbekannter Bromidmengen oder bei Bromid als Bezugsstandard bei 10^{-3} normalen Ausgangslösungen wird vor der Fällung 50, 100 oder 200 mg Zellulosepulver "Serva, reinst Type HI, Baumwolle" zugegeben, damit nach dem Entfernen des Niederschlags-Zellulosegemisches von dem Filter und Pressen zu Plättchen bei $0,3\text{ to cm}^{-2}$ eine möglichst homogene Niederschlagsverteilung erreicht wird. Auch bei einigen Versuchsserien mit Jodid als Standard wurde Zellulosepulver zugesetzt, doch wird der Analysenfehler hierdurch nur unbedeutend verringert. Bei 10^{-4} n und 10^{-5} normalen Ausgangslösungen fällt man mit 1 : 50 des Flüssigkeitsvolumens der Analysenlösung 0,2 normaler AgNO_3 . Zu 100 ml Analysenlösung gibt man z.B. 2 ml 0,2 n AgNO_3 . Bei einigen Analysenserien mit Jodid als Bezugsstandard konnten die Intensitäten der charakteristischen Linien wegen der schlechten Reproduzierbarkeit des Goniometers nicht im Maximum, sondern in einem Intervall von 1° oder weniger gemessen werden. Bei diesen Serien wurde der Untergrund der J K_{α} -Linie bei $11,5^{\circ}$ bestimmt.

Die Bestimmung von Chlorid mit Bromid als Bezugsstandard un-

terscheidet sich bei 10^{-3} normalen Ausgangslösungen nur durch die Zugabe des Zellulosepulvers. Der Arbeitsgang ist analog der obigen Vorschrift durchzuführen. Das Intensitätsverhältnis von $I_{Ag K_{\alpha}} : I_{Br K_{\alpha}}$ wird zur Berechnung der Eichgeraden und der Analysenwerte verwendet.

Chloridbestimmung mit Jodid als Bezugsstandard

Analysenserie 1

Ausgangslösungen: 10^{-3} normal. 20 ml Jodid (2,538 mg) als Bezugsstandard. Meßzeit 120 Sekunden. Jede Linie wurde viermal eingestellt und vermessen.

Jodintensität von $11,95 - 12,95^{\circ}$, Silberintensität von $15,55 - 16,55^{\circ}$, Untergrund für die Jodlinie bei $11,5^{\circ}$, Untergrund für die Silberlinie bei $17,5^{\circ}$.

Eichwerte für 0,355 mg (5 Proben), 0,709 mg (10 Proben), 1,064 mg (10 Proben), 1,773 mg (6 Proben). Jodintensität: 5600 - 7700 Impulse (netto), Joduntergrund: 3200 - 3800 Impulse, Silberintensität: 22000 - 57000 Impulse, Silberuntergrund: 3500 - 4800 Impulse.

Eichgerade, berechnet aus den Mittelwerten der Eichproben:

Korrelationskoeffizient: 0,99991

Steigung b der Geraden : 3,121

Ordinatenabschnitt a : 2,328

Absolute Standardabweichungen:

Steigung b: 0,029, Ordinatenabschnitt a: 0,032

Analysenergebnisse:

Nummer	1	2	3	4	5	6	7
mg Cl^{-} gef.	1,753	1,765	1,762	1,779	1,809	1,043	1,081
mg Cl^{-} geg.	1,773	1,773	1,773	1,773	1,773	1,064	1,064
% Fehler	-1,1	-0,5	-0,6	0,3	2,0	-2,0	1,6
Nummer	8	9	10	11	12	13	14
mg Cl^{-} gef.	1,087	1,089	1,069	0,703	0,711	0,702	0,700
mg Cl^{-} geg.	1,064	1,064	1,064	0,709	0,709	0,709	0,709
% Fehler	2,2	2,4	0,5	-0,9	0,3	-1,0	-1,3

Nummer	15	16	17	18	19	20	21
mg Cl ⁻ gef.	0,728	0,885	0,551	0,724	0,604	0,493	0,710
mg Cl ⁻ geg.	0,709	0,886	0,554	0,709	0,615	0,486	0,709
% Fehler	2,7	-0,1	-0,5	2,1	-1,8	1,4	0,1

Nummer	22	23	24	25	26	27	28
mg Cl ⁻ gef.	0,397	1,638	0,398	0,510	0,685	1,224	0,716
mg Cl ⁻ geg.	0,394	1,638	0,415	0,523	0,709	1,248	0,725
% Fehler	0,8	0	-4,1	-2,5	-3,4	-1,9	-1,2

Nummer	29	30	31	32	33	34	35
mg Cl ⁻ gef.	0,695	0,701	0,503	1,077	1,052	1,038	1,044
mg Cl ⁻ geg.	0,698	0,709	0,512	1,064	1,064	1,064	1,064
% Fehler	-0,4	-1,1	-1,8	1,2	-1,1	-2,4	-1,9

Nummer	36	37	38	39	40	41	42
mg Cl ⁻ gef.	3,566	3,563	3,556	1,767	1,734	0,711	0,701
mg Cl ⁻ geg.	3,545	3,545	3,545	1,773	1,773	0,709	0,709
% Fehler	0,6	0,5	0,3	-0,3	-2,2	0,3	-1,1

Nummer	43
mg Cl ⁻ gef.	0,706
mg Cl ⁻ geg.	0,709
% Fehler	-0,4

43 Analysen, Standardabweichung 1,60 %

Die Fehlerberechnung und die Standardabweichung wird vom Rechenautomaten mit fünf Stellen nach dem Komma angegeben.

Chloridbestimmung mit Jodid als Bezugsstandard

Analysenserie Nummer 2

Ausgangslösungen: 10^{-3} normal. Abmessungen mit der Kolbenbürette. Bezugsstandardmenge: 2 ml Jodid (0,254 mg). 50 mg Zelulosepulver Serva, reinst, Type HI (Baumwolle). Meßdauer 120 Sekunden. Jodmessung von $12,1 - 12,85^{\circ}$, Joduntergrund bei $11,6^{\circ}$. Silbermessung von $15,65 - 16,40^{\circ}$, Silberuntergrund bei $17,3^{\circ}$.

Eichwerte für $35,5 \mu\text{g}$ (4 Proben), $70,9 \mu\text{g}$ (4 Proben), $106,4 \mu\text{g}$ (4 Proben), $141,8 \mu\text{g}$ (4 Proben). Jodintensität: 600 - 900 Impulse, Joduntergrund: 850 - 1000 Impulse, Silberintensität: 1900 - 5600 Impulse, Silberuntergrund: 850 - 1000 Impulse.

Eichgerade, berechnet aus den Mittelwerten der Eichproben.

Korrelationskoeffizient: 0,99985

Steigung der Geraden b : 0,03054

Ordinatenabschnitt a : 2,091

Absolute Standardabweichungen:

Steigung b: 0,00038, Ordinatenabschnitt a: 0,037

Die Rechnung mit der Programmkarte wurde mit acht Stellen nach dem Komma durchgeführt.

Analysenergebnisse:

Nummer	1	2	3	4	5	6	7
$\mu\text{g Cl}^-$ geg.	141,8	137,0	137,0	78,7	161,3	44,0	78,7
$\mu\text{g Cl}^-$ gef.	143,6	136,6	135,5	77,0	162,8	45,0	77,7
% Fehler	1,3	-0,3	-1,1	-2,2	0,9	2,3	-1,3
Nummer	8	9	10	11	12	13	14
$\mu\text{g Cl}^-$ geg.	78,7	130,5	114,5	78,7	76,2	126,9	150,0
$\mu\text{g Cl}^-$ gef.	78,6	130,4	112,6	76,2	74,8	128,3	150,9
% Fehler	-0,1	-0,1	-1,7	-3,2	-1,8	1,1	0,6
Nummer	15						
$\mu\text{g Cl}^-$ geg.	136,8						
$\mu\text{g Cl}^-$ gef.	136,9						
% Fehler	0,1						

15 Analysen, Standardabweichung 1,54 %

Bestimmung von Chlorid mit Jodid als Bezugsstandard

Analysenserie 3a

Ausgangslösungen 10^{-4} normal. Bezugsstandardmenge: 20 ml Jodid (0,254 mg).

Meßzeit 120 Sekunden für jede Linie. Jodlinie bei $12,38^\circ$, Silberlinie bei $16,00^\circ$, Untergrundmessung bei $17,5^\circ$. Millipore=filter HAWP, $0,45 \mu\text{m}$ Porengröße. Eichwerte für $70,9 \mu\text{g}$ (2 Proben), $106,4 \mu\text{g}$ (2 Proben) und $141,8 \mu\text{g}$ (1 Probe). Jodintensität: 3100 - 3300 Impulse, Silberintensität: 14000 - 20000 Impulse, Untergrund: 600 - 700 Impulse.

Aus programmtechnischen Gründen wurden die x-Werte vor der Berechnung der Eichgeraden um den Faktor 10 verkleinert.

Eichgerade, berechnet aus den 5 Eichwerten:

Korrelationskoeffizient: 0,99781

Steigung b : 0,3311

Ordinatenabschnitt a : 2,057

Absolute Standardabweichungen:

Steigung b: 0,0127, Ordinatenabschnitt a: 0,131

Analysenergebnisse:

Nummer	1	2	3	4	5	6	7
$\mu\text{g Cl}^-$ gef.	106,7	72,8	36,8	105,3	107,2	70,6	139,5
$\mu\text{g Cl}^-$ geg.	106,4	70,9	35,5	106,4	106,4	70,9	141,8
% Fehler	0,3	2,7	3,7	-1,0	0,8	-0,4	-1,6

7 Analysen, Standardabweichung 2,05 %

Chloridbestimmung mit Jodid als Bezugsstandard

Analysenserie 3b

Ausgangslösungen: 10^{-3} normal. 10 ml Jodid (1,269 mg) als Bezugsstandard. Meßzeit: 50 Sekunden. Jod K_{α} -Linie bei $12,39^{\circ}$, Ag K_{α} -Linie bei $16,00^{\circ}$, Untergrundmessung bei $18,00^{\circ}$. Eichwerte für 0,0 mg (10 Proben), 0,355 mg (9 Proben) und 0,709 mg (8 Proben) Chlorid. Jodintensität 3600 - 5530 Impulse, Silberintensität: 8700 - 43000 Impulse, Untergrund: 365 - 500 Impulse. Jede Linie wurde dreimal eingestellt und gemessen.

Eichgerade, berechnet aus den 3 Eichwerten:

Korrelationskoeffizient: 0,999955

Steigung b : 6,443

Ordinatenabschnitt a : 2,375

Absolute Standardabweichungen:

Steigung b: 0,061, Ordinatenabschnitt a: 0,028

Analysenergebnisse

Nummer	1	2	3	4	5	6	7
$\mu\text{g Cl}^-$ gef.	411	418	585	581	653	656	879
$\mu\text{g Cl}^-$ geg.	425	425	603	603	674	674	886
% Fehler	-3,3	-1,6	-3,0	-3,6	-3,1	-2,7	-0,8

Nummer	8	9	10	11	12	13	14
$\mu\text{g Cl}^-$ gef.	834	346	325	419	413	644	585
$\mu\text{g Cl}^-$ geg.	851	355	333	425	425	656	603
% Fehler	-2,0	-2,5	-2,4	-1,4	-2,8	-1,8	-2,9

Nummer	15	16	17	18	19	20
$\mu\text{g Cl}^-$ gef.	667	667	887	867	344	340
$\mu\text{g Cl}^-$ geg.	674	674	886	869	355	340
% Fehler	-1,0	-1,0	0,1	-0,2	-3,1	0

20 Analysen, Standardabweichung: 2,33 %.

Bemerkung: Die Analysenergebnisse zeigen einen systematischen Fehler. Nach der Eliminierung dieses systematischen Fehlers würde die Standardabweichung nur 1,21 % betragen.

Bestimmung von Chlorid mit Jodid als Bezugsstandard

Analysenserie 4

Ausgangslösung 10^{-4} normal. Bezugsstandardmenge 10 ml Jodid (126,9 μg).

Meßzeit: 200 Sekunden für jede Linie. Milliporefilter HAWP 0,45 μm Porengröße. Linieneinstellung wie bei Analysenserie 3. Eichwerte für 35,5 μg , 70,9 μg , 53,2 μg , 88,6 μg .

Jodintensität: 2300 - 2800 Impulse, Silberintensität: 11000 - 20000 Impulse, Untergrund: 1000 - 1100 Impulse.

Aus programmtechnischen Gründen wurden die x-Werte vor der Berechnung der Eichgeraden durch 10 dividiert.

Eichgerade, berechnet aus 4 Eichwerten:

Korrelationskoeffizient: 0,99970

Steigung b : 0,6319

Ordinatenabschnitt a : 2,193

Ansolute Standardabweichungen:

Steigung b: 0,0109, Ordinatenabschnitt a: 0,070

Analysenergebnisse:

Nummer	1	2	4	5	6	7	8
$\mu\text{g Cl}^-$ gef.	53,9	51,2	71,8	86,8	87,0	36,1	36,5
$\mu\text{g Cl}^-$ geg.	53,2	53,2	70,9	88,9	88,6	35,5	35,5
% Fehler	1,3	-3,8	1,3	-2,4	-1,8	1,7	2,8

Nummer	9	10	11	12	13	14	15
$\mu\text{g Cl}^-$ gef.	36,9	51,9	51,3	69,8	70,4	89,8	88,8
$\mu\text{g Cl}^-$ geg.	35,5	53,2	53,2	70,9	70,9	88,6	88,6
% Fehler	3,9	-2,4	-3,6	-1,6	-0,7	1,4	0,2

14 Analysen, Standardabweichung 2,42 %.

Chloridbestimmung mit Jodid als Bezugsstandard

Analysenserie 5

Ausgangslösung von Chlorid 10^{-5} normal, Jodidlösung 10^{-4} normal. Bezugsstandard: 10 ml Jodid (126,9 μg). Zugabe ein Volumenprozent 1n Magnesiumnitrat. Milliporefilter GSWP 0,22 μm Porengröße. Meßzeit: 200 Sekunden. Linieneinstellungen wie bei den Analysenserien 4 und 3. Eichwerte für 17,7 μg (2 Proben), 35,5 μg (2 Proben) und 53,2 μg (2 Proben). Jodintensität: 1750 - 2600 Impulse, Silberintensität: 7700 - 15000 Impulse, Untergrund: 950 - 1100 Impulse.

Aus programmtechnischen Gründen wurden die x-Werte vor der Berechnung der Eichgeraden durch 10 dividiert.

Eichgerade, berechnet aus 6 Eichwerten:

Korrelationskoeffizient: 0,99911

Steigung b : 0,7671

Ordinatenabschnitt a : 1,971

Absolute Standardabweichungen:

Steigung b: 0,0163, Ordinatenabschnitt a: 0,062

Analysenergebnisse:

Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8
$\mu\text{g Cl}^-$ gef.	18,2	34,7	52,0	34,6	17,5	37,4	33,1	18,9
$\mu\text{g Cl}^-$ geg.	17,7	35,5	53,2	35,5	17,7	35,5	35,5	17,7
% Fehler	2,8	-2,3	-2,3	-2,5	-1,1	5,4	-6,8	6,8
Nummer	9	10	11	12	13	14	15	16
$\mu\text{g Cl}^-$ gef.	55,2	35,0	54,6	34,1	18,3	19,1	52,9	17,7
$\mu\text{g Cl}^-$ geg.	53,2	35,5	53,2	35,5	17,7	17,7	53,2	17,7
% Fehler	3,8	-1,4	2,6	-3,9	3,4	7,9	-0,6	0

Nummer	17	18	19	20	21	22	23	24
$\mu\text{g Cl}^-$ gef.	36,0	37,5	37,0	17,6	34,2	17,1	18,8	36,2
$\mu\text{g Cl}^-$ geg.	35,5	35,5	35,5	17,7	35,5	17,7	17,7	35,5
% Fehler	1,4	5,6	4,2	-0,6	-3,7	-3,4	6,2	2,0

Nummer	25	26
$\mu\text{g Cl}^-$ gef.	18,5	55,2
$\mu\text{g Cl}^-$ geg.	17,7	53,2
% Fehler	4,5	3,8

26 Analysen, Standardabweichung 4,06 %

Chloridbestimmung mit Bromid als Bezugsstandard

Analysenserie 6

Ausgangslösungen: 10^{-4} normal. Bezugsstandardmenge: 5 ml Bromid (39,95 μg). Milliporefilter GSWP 0,22 μm Porendurchmesser, Li-nieneinstellungen Silber: 16,00°, Silberuntergrund bei 17,50°, Brom: 29,96°, Bromuntergrund: 25,00°, korrigiert auf 29,96°.

Meßzeit: 200 Sekunden. Eichwerte für 17,7 μg , 35,5 μg und 53,2 $\mu\text{g Cl}^-$. Bromintensität: 2700 - 3300 Impulse, Untergrund bei der Bromlinie: 500 - 600 Impulse, Silberintensität: 4500 - 11000 Impulse, Silberuntergrund: 970 - 1080 Impulse. Die x-Werte wurden aus programmtechnischen Gründen vor der Berechnung der Eichgeraden durch 10 dividiert.

Eichgerade, berechnet aus drei Eichwerten:

Korrelationskoeffizient: 0,999994

Steigung b : 0,4665

Ordinatenabschnitt a : 0,8199

Absolute Standardabweichungen:

Steigung b: 0,0018 , Ordinatenabschnitt a: 0,0068

Analysenergebnisse:

Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8
$\mu\text{g Cl}^-$ gef.	53,4	51,5	35,9	18,0	34,9	35,6	17,9	54,3
$\mu\text{g Cl}^-$ geg.	53,2	53,2	35,5	17,7	35,5	35,5	17,7	53,2
% Fehler	0,4	-3,2	1,1	1,7	-1,7	0,3	1,1	2,1

Nummer	9
$\mu\text{g Cl}^-$ gef.	70,3
$\mu\text{g Cl}^-$ geg.	70,9
% Fehler	-0,9

9 Analysen, Standardabweichung 1,72 %

Bestimmung von Chlorid mit Bromid als Bezugsstandard
Analysenserie 7

Ausgangslösungen 10^{-4} normal, Bezugsstandardmenge 10 ml (79,91 μg), Fällungsdauer 1,5 bis 3 Stunden. Milliporefilter GSWP 0,22 μm Porendurchmesser, Linieneinstellungen wie bei Analysenserie 6. Meßdauer 120 Sekunden. Eichwerte für 35,5 μg , 70,9 μg , 106,4 μg , 141,8 μg und 177,3 μg Chlorid. Intensitäten für die Bromlinie: 3850 - 4150 Impulse, für den Untergrund der Bromlinie: 300 - 330 Impulse, für die Silberlinie: 6200 - 20100 Impulse, für den Untergrund der Silberlinie: 600 - 670 Impulse. Die x-Werte (Chloridmenge) wurden aus programmtechnischen Gründen durch 10 dividiert.

Eichgerade, berechnet aus fünf Eichwerten:

Korrelationskoeffizient: 0,99928

Steigung b : 0,2436

Ordinatenabschnitt a : 0,7354

Absolute Standardabweichungen:

Steigung b: 0,0066, Ordinatenabschnitt a: 0,0776

Analysenergebnisse:

Nummer	1	2	3	4	5	6	7
$\mu\text{g Cl}^-$ gef.	37,0	137,4	36,6	71,8	182,7	174,6	110,2
$\mu\text{g Cl}^-$ geg.	35,5	141,8	35,5	70,9	177,3	177,3	106,4
% Fehler	4,2	-3,1	3,1	1,3	3,1	-1,5	3,6
Nummer	8	9	10	11			
$\mu\text{g Cl}^-$ gef.	145,8	68,9	141,1	104,8			
$\mu\text{g Cl}^-$ geg.	141,8	70,9	141,8	106,4			
% Fehler	2,8	-2,8	-0,5	-1,5			

11 Analysen, Standardabweichung 2,85 %

Chloridbestimmung in Gegenwart von Bromid mit Jodid als
Bezugsstandard

Analysenserie 8

Ausgangslösungen 10^{-3} normal. Volumenabmessungen mit der Kolbenbürette. Bezugsstandardmenge: 2 ml Jodid (254 μg), 50 mg

Zellulosepulver Serva reinst, HI (Baumwolle). Intensitätsmessung von Jod: $12,20^{\circ} - 12,68^{\circ}$, $U_{\text{Jod}}: 11,85$, von Silber: $15,80 - 16,28^{\circ}$, $U_{\text{Ag}}: 16,7^{\circ}$, von Brom: $29,72 - 30,20$, $U_{\text{Br}}: 29,5$.

Meßdauer: 115 Sekunden. Die Zelluloseplättchen wurden von beiden Seiten vermessen und der Mittelwert der beiden Intensitätsverhältnisse zur Auswertung verwendet. Intensitäten für die Jodlinie: 1250 - 1700 Impulse, für U_{J} : 1050 - 1500 Impulse, für die Silberlinie: 5300 - 15900 Impulse, $U_{\text{Ag}}: 1200 - 1600$ Impulse, für die Bromlinie: 1950 - 6800 Impulse, $U_{\text{Br}}: 800 - 1000$ Impulse. Das Intensitätsverhältnis von reinem AgBr wurde aus 7 Eichproben mit je 2 ml Jodid (0,254 mg) und 2 ml Bromid (0,160 mg) aus dem Intensitätsverhältnis 0,5 I Ag : I Br berechnet. Die Eichwerte enthielten je 160 μg Bromid und 35,5 μg Chlorid (3 Proben), 70,9 μg Chlorid (2 Proben), 106,4 μg Chlorid (2 Proben), 141,8 μg Chlorid. Vor der Berechnung der Eichgeraden aus dem Intensitätsverhältnis I (AgJ + AgCl) : I J wurden die x-Werte (Chloridmenge) aus programmtechnischen Gründen durch 10 dividiert.

Eichgerade, berechnet aus acht Eichwerten:

Korrelationskoeffizient: 0,99963

Steigung b : 0,3089

Ordinatenabschnitt a : 2,059

Absolute Standardabweichungen:

Steigung b: 0,0034, Ordinatenabschnitt a: 0,029

Analysenergebnisse:

Nummer	1	2	3	4	5	6	7
$\mu\text{g Cl}^-$ gef.	109,3	105,9	106,1	74,3	73,9	74,9	137,5
$\mu\text{g Cl}^-$ geg.	106,4	106,4	106,4	70,9	70,9	70,9	141,8
% Fehler	2,7	-0,5	-0,3	4,8	4,1	5,6	-3,0
$\mu\text{g Br}^-$ gef.	158,7	155,0	152,0	156,4	155,2	156,2	155,8
$\mu\text{g Br}^-$ geg.	159,8	159,8	159,8	159,8	159,8	159,8	159,8
% Fehler	-0,7	-3,0	-4,9	-2,1	-2,9	-2,3	-2,5

Nummer	8	9	10	11	12	13	14
$\mu\text{g Cl}^-$ gef.	136,9	141,0	139,8	36,3	37,4	71,0	68,7
$\mu\text{g Cl}^-$ geg.	141,8	141,8	141,8	35,5	35,5	70,9	70,9
% Fehler	-3,5	-0,6	-1,4	2,3	5,4	0,1	-3,1
$\mu\text{g Br}^-$ gef.	151,0	154,5	153,1	161,0	158,0	162,4	232,2
$\mu\text{g Br}^-$ geg.	159,8	159,8	159,8	159,8	159,8	159,8	239,7
% Fehler	-5,5	-3,3	-4,2	0,8	-1,1	1,6	-3,1
Nummer	15	16	17	18	19	20	
$\mu\text{g Cl}^-$ gef.	71,2	69,1	69,0	70,2	70,4	69,3	
$\mu\text{g Cl}^-$ geg.	70,9	70,9	70,9	70,9	70,9	70,9	
% Fehler	0,4	-2,5	-2,7	-1,0	-0,7	-2,3	
$\mu\text{g Br}^-$ gef.	81,7	81,2	82,2	80,2	237,3	246,4	
$\mu\text{g Br}^-$ geg.	79,9	79,9	79,9	79,9	239,7	239,7	
% Fehler	2,3	1,6	2,9	0,4	-1,0	2,8	

20 Analysen, Standardabweichung für die Chloridbestimmung:
3,0 %. Standardabweichung für die Bromidbestimmung: 2,9 %

Thiocyanatbestimmung mit Jodid als Bezugsstandard

Analysenserie 9

Ausgangslösungen 10^{-3} normal. 5 ml Bezugsstandard (0,635 mg J^-). Meßzeit: 50 Sekunden. Ag^- -Linie bei $16,00^\circ$, U_{Ag} bei $17,30^\circ$, Jodlinie bei $12,38^\circ$ und U_{J} bei $17,30^\circ$ gemessen. Intensitäten für die Jodlinie: 2500 - 2900 Impulse, für die Silberlinie: 11000 - 26850 Impulse, für den Untergrund: 300 - 450 Impulse. Eichwerte für 0,290 mg, 0,465 mg, 0,581 mg, 0,755 mg, 0,871 mg und 1,045 mg Thiocyanat.

Eichgerade, berechnet aus 6 Eichwerten:

Korrelationskoeffizient: 0,99981

Steigung b : 8,275

Ordinatenabschnitt a : 2,219

Absolute Standardabweichungen:

Steigung b: 0,081, Ordinatenabschnitt a: 0,058

Analysenergebnisse:

Nummer	1	2	3	4	5	6	7
mg SCN^- gef.	1,027	0,992	1,068	0,903	0,853	0,776	0,699
mg SCN^- geg.	1,045	0,987	1,045	0,871	0,871	0,755	0,697
% Fehler	-1,7	0,5	2,2	3,7	-2,1	2,8	0,3

Nummer	8	9	10	11	12	13	14
mg SCN^- gef.	0,729	0,569	0,597	0,456	0,463	0,295	0,286
mg SCN^- geg.	0,755	0,581	0,581	0,465	0,465	0,290	0,290
% Fehler	-3,4	-2,1	2,8	-1,9	-0,4	1,7	-1,4

14 Analysen, Standardabweichung 2,26 %

Thiocyanatbestimmung mit Jodid als Bezugsstandard

Analysenserie 10

Alle Angaben wie bei Analysenserie 9. Eichwerte für 0,290 mg (2 Proben), 0,465 mg (2 Proben), 0,581 mg (2 Proben), 0,755 mg (2 Proben) und 0,988 mg Thiocyanat.

Eichgerade, berechnet aus 9 Eichwerten:

Korrelationskoeffizient: 0,99886

Steigung b : 8,971

Ordinatenabschnitt a : 2,196

Absolute Standardabweichungen:

Steigung b: 0,161, Ordinatenabschnitt a: 0,099

Analysenergebnisse

Nummer	1	2	3	4	5	6	7
mg SCN^- gef.	0,902	0,874	0,850	0,754	0,767	0,288	0,468
mg SCN^- geg.	0,871	0,871	0,871	0,755	0,755	0,290	0,465
% Fehler	3,6	0,3	-2,4	-0,1	1,7	-0,7	0,6

Nummer	8	9	10	11	12
mg SCN^- gef.	0,562	0,365	0,973	1,052	0,368
mg SCN^- geg.	0,581	0,354	0,988	1,045	0,354
% Fehler	-3,3	3,1	-1,5	0,7	4,0

12 Analysen, Standardabweichung 2,36 %

Thiocyanatbestimmung mit Jodid als Bezugsstandard

Analysenserie 11

Ag-Linie bei $15,99^\circ$, sonst alle Angaben wie bei Analysenserie 9. Eichwerte für 0,290 mg (3 Proben), 0,581 mg (3 Proben) und 0,871 mg (3 Proben) SCN^- .

Eichgerade, berechnet aus 9 Eichwerten:

Korrelationskoeffizient: 0,99914

Steigung b : 8,513

Ordinatenabschnitt a : 2,292

Absolute Standardabweichungen:

Steigung b: 0,133, Ordinatenabschnitt a: 0,083

Analysenergebnisse

Nummer	1	2	3	4	5	6	7
mg SCN^- gef.	0,572	0,576	0,292	0,288	0,856	0,875	0,303
mg SCN^- geg.	0,581	0,581	0,290	0,290	0,871	0,871	0,290
% Fehler	-1,6	-0,9	0,7	-0,7	-1,7	0,5	4,5
Nummer	8	9	10	11	12	13	14
mg SCN^- gef.	0,288	0,296	0,292	0,595	0,584	0,603	0,573
mg SCN^- geg.	0,290	0,290	0,290	0,581	0,581	0,581	0,581
% Fehler	-0,7	2,1	0,7	2,4	0,5	3,8	-1,4
Nummer	15	16	17	18	19	20	21
mg SCN^- gef.	0,578	0,879	0,896	0,897	0,875	0,881	1,175
mg SCN^- geg.	0,581	0,871	0,871	0,871	0,871	0,871	1,162
% Fehler	-0,5	0,9	2,9	3,0	0,5	1,2	1,1
Nummer	22	23					
mg SCN^- gef.	1,165	1,194					
mg SCN^- geg.	1,162	1,162					
% Fehler	0,3	2,8					

23 Analysen, Standardabweichung 1,95 %

Thiocyanatbestimmung mit Jodid als Bezugsstandard

Analysenserie 12

Ag-Linie bei $15,99^\circ$, sonst alle Angaben wie bei Analysenserie 9.
Eichwerte für 0,232 mg, 0,290 mg, 0,465 mg, 0,581 mg, 0,697 mg
und 0,929 mg SCN^- .

Eichgerade, berechnet aus 6 Eichwerten:

Korrelationskoeffizient: 0,99907

Steigung b : 8,217

Ordinatenabschnitt a : 2,308

Absolute Standardabweichungen:

Steigung b: 0,177, Ordinatenabschnitt a: 0,103

Analysenergebnisse:

Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\mu\text{g SCN}^-$ gef.	224	294	464	572	954	349	343	884	877	706
$\mu\text{g SCN}^-$ geg.	232	290	465	581	929	348	348	871	871	697
% Fehler	-3,4	1,4	-0,2	-1,5	2,7	0,3	-1,4	1,5	0,7	1,3

10 Analysen, Standardabweichung 1,83 %

Cyanidbestimmung mit Jodid als Bezugsstandard

Analysenserie 13

KJ-Standardlösung 10^{-3} normal, KCN-Lösung etwa 0,002 normal (25,58 $\mu\text{g CN}^-$ pro ml), Volumenabmessungen mit der Kolbenbürette. Bezugsstandardmenge pro Probe: 1 ml Jodid (126,9 $\mu\text{g J}^-$).

Jodlinie: $12,38^\circ$, Silberlinie: $16,00^\circ$, Untergrund: $17,30^\circ$.

Meßzeit: 200 Sekunden. Eichwerte für 12,79 μg , 25,58 μg , 38,37 μg , 51,16 μg und 76,74 $\mu\text{g CN}^-$. Jodintensität: 850 - 1700 Impulse, I Ag: 5500 - 13200 Impulse, Untergrund: 1200 - 1350 Impulse.

Eichgerade, berechnet aus 5 Eichwerten:

Korrelationskoeffizient: 0,99986

Steigung b : 0,1345

Ordinatenabschnitt a : 1,996

Absolute Standardabweichungen:

Steigung b: 0,0014, Ordinatenabschnitt a: 0,066

Analysenergebnisse:

Nummer	1	2	3	4	5	6	7
$\mu\text{g CN}^-$ gef.	37,39	38,24	13,10	13,07	51,82	52,16	63,14
$\mu\text{g CN}^-$ geg.	38,37	38,37	12,79	12,79	51,16	51,16	63,95
% Fehler	-2,6	-0,3	2,4	2,2	1,3	2,0	-1,3
Nummer	8	9	10	11	12	13	
$\mu\text{g CN}^-$ gef.	67,61	61,01	73,55	77,15	26,15	26,18	
$\mu\text{g CN}^-$ geg.	66,52	61,39	76,74	76,74	25,58	25,58	
% Fehler	1,6	-0,6	-4,2	0,5	2,2	2,3	

13 Analysen, Standardabweichung 2,15 %

Cyanidbestimmung mit Jodid als Bezugsstandard

Analysenserie 14

Alle Angaben wie bei Analysenserie 13. Eichwerte für 12,79 μg , 25,58 μg , 38,37 μg , 51,16 μg und 76,74 $\mu\text{g CN}^-$.

Eichgerade, berechnet aus 5 Eichwerten:

Korrelationskoeffizient: 0,99947

Steigung b : 0,1332

Ordinatenabschnitt a : 1,585

Absolute Standardabweichungen:

Steigung b: 0,0032, Ordinatenabschnitt a: 0,147

Analysenergebnisse:

Nummer	1	2	3	4	5	6	7
$\mu\text{g CN}^-$ gef.	12,69	13,00	26,85	38,65	38,40	25,03	52,01
$\mu\text{g CN}^-$ geg.	12,79	12,79	25,58	38,37	38,37	25,58	51,16
% Fehler	-0,8	1,6	5,0	0,7	0,1	-2,2	1,7
Nummer	8	9	10	11	12	13	
$\mu\text{g CN}^-$ gef.	51,48	65,15	64,07	67,81	76,41	65,26	
$\mu\text{g CN}^-$ geg.	51,16	63,95	63,95	69,07	76,74	63,95	
% Fehler	0,6	1,9	0,2	-1,8	-0,4	2,1	

13 Analysen, Standardabweichung: 1,99 %

Cyanidbestimmung mit Jodid als Bezugsstandard

Analysenserie 15

Alle Angaben wie bei Analysenserie 13. Eichwerte für 25,58 μg , 38,37 μg , 51,16 μg , 76,74 μg und 89,53 $\mu\text{g CN}^-$.

Eichgerade, berechnet aus 5 Eichwerten:

Korrelationskoeffizient: 0,99932

Steigung b : 0,1318

Ordinatenabschnitt a : 2,367

Absolute Standardabweichungen:

Steigung b: 0,0033, Ordinatenabschnitt a: 0,200

Analysenergebnisse:

Nummer	1	2	3	4	5	6	7
$\mu\text{g CN}^-$ gef.	24,40	26,40	25,26	37,81	38,67	58,50	65,90
$\mu\text{g CN}^-$ geg.	25,58	25,58	25,58	38,37	38,37	58,53	63,95
% Fehler	-4,6	3,2	-1,3	-1,5	0,8	-0,1	3,0

Nummer	8	9	10	11
$\mu\text{g CN}^-$ gef.	69,83	78,39	85,27	93,41
$\mu\text{g CN}^-$ geg.	69,07	76,74	86,97	92,09
% Fehler	1,1	2,2	-2,0	1,4

11 Analysen, Standardabweichung: 2,38 %

Arbeitsvorschrift für die Phosphatbestimmung mit Arsenat als Bezugsstandard

Zu den neutralen Eich- und Analysenlösungen wird eine konstante Menge Arsenat als Bezugsstandard zugegeben und die Fällung nach der Vorschrift von Spacu und Dima (60) durchgeführt: Zu der neutralen Phosphat- und Arsenatlösung wird soviel 10%ige Thallium(I)acetatlösung zugegeben, bis der Tl^+ -Gehalt in der Analysenlösung etwa 1% erreicht. Die Thalliumacetatlösung wird vorher durch ein Milliporefilter GSWP 0,22 μm Porendurchmesser filtriert, um Thallium-(III)-hydroxid und andere unlösliche Rückstände abzutrennen. Unter Umrühren gibt man tropfenweise etwa ein Zwanzigstel des Flüssigkeitsvolumen der Analysenlösung an 0,1 normalem Silbernitrat zu der Lösung. Es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag. Wird zu schnell mit Silbernitrat gefällt, so ist der Niederschlag etwas mit Silberarsenat und Silberphosphat verunreinigt, was man an einem Branton erkennen kann. Nach 1,5 Stunden wird abfiltriert (Milliporefilter BDWP 0,6 μm Porendurchmesser), der Niederschlag wird viermal mit 5 ml 71%igem Alkohol gewaschen und bei 45°C getrocknet. Die Milliporefilter werden zwischen zwei Mylarfolien (4,5 μm) in den Probenhalter gespannt und bei der As K_α - Tl L_α -Linie vermessen. Bei hohen Thalliumintensitäten tritt eine Überlappung der Tl L_α -Linie mit der As K_α -Linie ein. Daher wird der Untergrund für die As-Linie bei der Einstellung $\text{Tl L}_\alpha + (\text{Tl L}_\alpha - \text{As K}_\alpha)$ gemessen, da der Tl L_α -Peak symmetrisch ist und sich der Untergrund in diesem Bereich praktisch nicht ändert. Der Untergrund für die Thalliumlinie wird bei 36,4° bestimmt. Jede Linie wird mindestens zweimal eingestellt und vermessen, um den apparativen Fehler möglichst klein zu halten. Als Primärstrahlenquelle wird eine Röntgenröhre mit Chromanode eingesetzt, die im Meßbereich

keine störenden Linien hat. Die aus den Nettointensitäten berechneten Intensitätsverhältnisse $I_{Tl L_{\alpha}} : I_{As K_{\alpha}}$ verwendet man zur Aufstellung von Eichgeraden oder zur Ermittlung des Analysenwertes.

Phosphatbestimmung mit Arsenat als Bezugsstandard

Analysenserie 16

Ausgangslösungen etwa 10^{-3} molar. ($Na_2HPO_4 \cdot 2 H_2O$, $Na_2HAsO_4 \cdot 7 H_2O$). Zugesezte Bezugsstandardmenge 5 ml (0,701 mg AsO_4^{3-}).
 $As K_{\alpha}$ -Linie: $33,97^{\circ}$, U_{As} : $35,81^{\circ}$, $Tl L_{\alpha}$ -Linie: $34,89^{\circ}$, U_{Tl} : $36,40^{\circ}$. Meßzeit 100 Sekunden. Arsenintensität: 1400 - 4100 Impulse, IU_{As} : 250 - 530 Impulse, I_{Tl} : 10500 - 24800 Impulse, $I_{U_{Tl}}$: 150 - 280 Impulse. Eichwerte für 0,976 mg (2 Proben), 1,464 mg (2 Proben), 1,952 mg (2 Proben), 2,440 mg (2 Proben), 3,419 mg (2 Proben), 4,885 mg, 6,350 mg und 0,580 mg PO_4^{3-} .

Eichgerade, berechnet aus 13 Eichwerten:

Korrelationskoeffizient: 0,99993

Steigung b : 1,627

Ordinatenabschnitt a : 1,055

Absolute Standardabweichungen:

Steigung b: 0,006, Ordinatenabschnitt a: 0,023

Analysenergebnisse:

Nummer	1	2	3	4	5	6
mg Phosphat gef.	1,980	2,003	6,400	6,310	6,283	3,388
mg Phosphat geg.	1,952	1,952	6,350	6,350	6,350	3,419
% Fehler	1,4	2,6	0,8	-0,6	-1,1	-0,9
Nummer	7	8	9	10	11	12
mg Phosphat gef.	3,465	0,952	0,946	2,463	2,372	4,918
mg Phosphat geg.	3,419	0,976	0,976	2,440	2,440	4,885
% Fehler	1,3	-2,5	-3,1	0,9	-2,8	0,7
Nummer	13	14	15	16	17	18
mg Phosphat gef.	1,458	1,445	3,491	3,511	3,469	1,998
mg Phosphat geg.	1,464	1,464	3,419	3,419	3,419	1,952
% Fehler	-0,3	-1,3	2,1	2,7	1,5	2,4

Nummer	19	20	21	22	23	24
mg Phosphat gef.	6,331	0,995	2,421	4,874	3,473	1,488
mg Phosphat geg.	6,350	0,976	2,440	4,885	3,419	1,464
% Fehler	-0,3	-2,2	-0,8	-0,2	1,6	1,6
Nummer	25	26	27	28	29	30
mg Phosphat gef.	3,495	3,461	3,443	6,313	6,266	9,576
mg Phosphat geg.	3,419	3,419	3,419	6,350	6,350	9,580
% Fehler	2,2	1,2	0,7	-0,6	-1,3	0,0
Nummer	31	32	33	34	35	36
mg Phosphat gef.	9,669	4,742	4,788	4,780	4,911	4,905
mg Phosphat geg.	9,580	4,790	4,790	4,790	4,885	4,885
% Fehler	0,9	-1,0	0,0	-0,2	0,5	0,4
Nummer	37	38	39	40	41	42
mg Phosphat gef.	2,471	2,457	2,477	1,977	1,974	2,008
mg Phosphat geg.	2,442	2,442	2,442	1,954	1,954	1,954
% Fehler	1,2	0,6	1,4	1,2	1,0	2,8
Nummer	43	44	45	46		
mg Phosphat gef.	1,491	1,448	1,455	0,949		
mg Phosphat geg.	1,465	1,465	1,465	0,977		
% Fehler	1,8	-1,2	-0,7	-2,9		

46 Analysen, Standardabweichung: 1,55 %

Sulfatbestimmung mit Silber als Bezugsstandard

Zu den schwach sauren Eich- und Analysenlösungen (Ausgangslösung 10^{-2} n H_2SO_4) wird eine konstante Menge von Silbernitrat als Bezugsstandard zugegeben und mit Bariumchlorid gefällt. Enthält die Sulfatlösung bereits Halogenide oder Pseudohalogenide, so säuert man mit HCl ausreichend an, setzt sich eine Lösung von Bariumnitrat und Silbernitrat an und gibt hiervon zu allen Eich- und Analysenlösungen die gleiche Menge hinzu. Durch die gemeinsame Zugabe von Fällungsreagenz und Bezugsstandard erreicht man gleichzeitige Niederschlagsbildung von Bariumsulfat und Silberchlorid. Die mit einem Uhrglas abgedeckten Bechergläser läßt man zur Alterung des Niederschlages über Nacht bei 45°C stehen, filtriert dann auf ein Blaubandfilter ab und wäscht 5 mal mit 2 ml doppeltdestilliertem Was-

ser. Die Filterplättchen werden zwischen zwei Mylarfolien in den Probenhalter gespannt und die Ba K_{α} -, Ag K_{α} -Linie und der Untergrund gemessen. Die Ba- und Ag-Linie wird mindestens zweimal mit dem Goniometer eingestellt und vermessen, um den apparativen Fehler möglichst klein zu halten. Das Nettointensitätsverhältnis I Ba : I Ag wird zur Aufstellung von Eichkurven und zur Bestimmung der Analysenwerte verwendet.

Sulfatbestimmung mit Silber als Bezugsstandard

Analysenserie 18

Ausgangslösungen 10^{-2} normal. Volumenabmessungen mit der Kolbensäureburette. Bezugsstandardmenge: 0,5 ml $AgNO_3$ (0,539 mg Ag^+). Ba-Linie: $10,99^\circ$, Ag-Linie: $15,98^\circ$, Untergrund: $12,60^\circ$. Meßzeit: 60 Sekunden. Intensitäten: Ba 8000 - 27900 Impulse, Ag 6200 - 8100 Impulse, Untergrund: 380 - 850 Impulse. Eichwerte für 2,402 mg (10 Proben), 4,803 mg (11 Proben), 7,210 mg (11 Proben) und 9,606 mg (10 Proben) Sulfat. Vor der Berechnung der Eichgeraden wurden die x-Werte ($mg SO_4^{2-}$) aus programmtechnischen Gründen mit dem Faktor 10 multipliziert.

Eichgerade, berechnet aus den 4 Mittelwerten der Eichproben:

Korrelationskoeffizient: 0,99948

Steigung b : 0,05077

Ordinatenabschnitt a : 0,04498

Absolute Standardabweichungen:

Steigung b: 0,00231, Ordinatenabschnitt a: 0,15191

Analysenergebnisse:

Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8
mg SO_4^{2-} gef.	2,42	2,31	2,35	2,40	2,34	2,40	2,35	2,43
mg SO_4^{2-} geg.	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40
% Fehler	0,8	-3,8	-2,1	0	-2,5	0	-2,1	1,3
Nummer	9	10	11	12	13	14	15	16
mg SO_4^{2-} gef.	2,50	2,48	2,43	6,97	6,93	7,19	7,17	7,20
mg SO_4^{2-} geg.	2,40	2,40	2,40	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20
% Fehler	4,2	3,3	1,3	-3,2	-3,8	-0,1	-0,4	0

Nummer	17	18	19	20	21	22
mg SO_4^{2-} gef.	7,05	6,89	7,30	7,05	7,05	7,12
mg SO_4^{2-} geg.	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20
% Fehler	-2,1	-4,3	1,4	-2,1	-2,1	-1,1

22 Analysen, Standardabweichung: 2,40 %

Sulfatbestimmung mit Silber als Bezugsstandard

Analysenserie 19

Alle Angaben wie bei Analysenserie 8. Eichwerte für 2,416 mg (12 Proben), 4,80 mg (11 Proben), 9,61 mg (11 Proben) und 12,01 mg (12 Proben) SO_4^{2-} . Nettointensitäten: I Ba: 8200 - 42000 Impulse, I Ag: 5200 - 7900 Impulse, Untergrund: 450 - 870 Impulse. Vor der Berechnung der Eichgeraden wurden die x-Werte (SO_4^{2-}) aus programmtechnischen Gründen mit dem Faktor 10 multipliziert.

Eichgerade, berechnet aus den 4 Mittelwerten:

Korrelationskoeffizient: 0,99960

Steigung b : 0,05019

Ordinatenabschnitt a : 0,01717

Absolute Standardabweichungen:

Steigung b: 0,00240, Ordinatenabschnitt a: 0,19549

Analysenergebnisse:

Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8
mg Sulfat gef.	4,83	4,78	4,67	4,79	6,92	7,08	7,22	7,02
mg Sulfat geg.	4,80	4,80	4,80	4,80	7,20	7,20	7,20	7,20
% Fehler	0,6	-0,4	-2,7	-0,2	-3,9	-1,7	0,3	-2,5
Nummer	9	10	11	12	13	14	15	16
mg Sulfat gef.	2,40	2,37	2,42	2,37	2,38	2,39	2,32	2,27
mg Sulfat geg.	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40
% Fehler	0	-1,3	0,8	-1,3	-0,8	-0,4	-3,3	-5,4
Nummer	17	18	19	20	21	22	23	24
mg Sulfat gef.	6,81	6,98	7,23	6,97	4,54	4,96	4,69	4,83
mg Sulfat geg.	7,20	7,20	7,20	7,20	4,80	4,80	4,80	4,80
% Fehler	-5,4	-3,1	0,4	-3,2	-5,4	3,3	-2,3	0,6

Nummer	25	26	27	28	29	30	31	32
mg Sulfat gef.	7,18	7,09	7,30	7,01	9,47	9,69	9,35	9,30
mg Sulfat geg.	7,20	7,20	7,20	7,20	9,61	9,61	9,61	9,61
% Fehler	-0,3	-1,5	1,4	-2,6	-1,5	0,8	-2,7	-3,2
Nummer	33	34	35	36	37	38	39	40
mg Sulfat gef.	2,42	2,39	2,50	2,45	4,87	4,97	4,77	4,83
mg Sulfat geg.	2,40	2,40	2,40	2,40	4,80	4,80	4,80	4,80
% Fehler	0,8	-0,4	4,2	2,1	1,5	3,5	-0,6	0,6

40 Analysen, Standardabweichung: 2,49 %

Fehlerfortpflanzungsberechnungen

Zur Berechnung der Fehlerfortpflanzung wurden folgende Formeln herangezogen:

Für die Bildung einer Differenz zweier Meßgrößen $x_a - x_b$: (26)

$$I \quad s_{\text{relativ}} = \pm \frac{\sqrt{(x_a s_a)^2 + (x_b s_b)^2}}{x_a - x_b}$$

Für die Bildung eines Quotienten aus zwei Meßgrößen $x_a : x_b$

$$II \quad s_{\text{relativ}} = \pm \sqrt{s_a^2 + s_b^2}$$

Für die Standardabweichung s bei N Analysenwerten und M Proben (61)

$$III \quad s_{\text{abs.}} = \pm \sqrt{\frac{\sum (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_{i2} - \bar{x}_2)^2 + \dots + \sum (x_{iM} - \bar{x}_M)^2}{N - M}}$$

Ist der Analysenwert eine Funktion der einzelnen Messungen $a, b, c, \dots$ d.h. ist $x = f(a, b, c, \dots)$, dann ist der Fehler von x (61)

$$IV \quad s_{x(\text{absolut})} = \pm \sqrt{\left(\frac{df(a, b, c, \dots)}{da}\right)^2 s_a^2 + \left(\frac{df(a, b, c, \dots)}{db}\right)^2 s_b^2 \dots}$$

wenn der Fehler der Messung $a = s_a$ und der Fehler der Messung $b = s_b$ beträgt. Fehler ist hier im Sinne von Standardabweichung gemeint.

Für den Fehler von x in Abhängigkeit von V der Geradengleichung:

$$x = \frac{V_o - V}{b}$$

gilt nach den obigen Gesetzen: (IV)

$$s_{x(\text{absolut})} = \frac{1}{b} \cdot s_{v(\text{absolut})}$$

und für

$$s_{x(\text{relativ})} = \frac{V}{V_o - V} \cdot s_{v(\text{relativ})}$$

$s_{v(\text{relativ})}$ setzt sich aus den Fehlern bei der Messung der Bruttointensitäten der Fluoreszenzlinien und des Untergrundes zusammen.

Man berechnet die Fehlerfortpflanzung mit den Formeln I und II und erhält dann für $s_{v(\text{relativ})}$

$$s_{v(\text{relativ})} = \sqrt{B}$$

$$B = \frac{(I_{(Ag + UAg)})^2 \cdot s_{(Ag)}^2 + I_{(UAg)}^2 \cdot s_{(UAg)}^2}{I_{(Ag)}^2} + \frac{(I_{(J + UJ)})^2 \cdot s_{(J)}^2 + I_{(UJ)}^2 \cdot s_{(UJ)}^2}{I_{(J)}^2}$$

Gilt die Bedingung $s_{(Ag)} = s_{(UAg)} = s_{(J)} = s_{(UJ)} = s$, so erhält man nach einer Umformung:

$$s_{v(\text{relativ})} = \frac{s}{I_{(Ag)} \cdot I_{(J)}} \sqrt{C}$$

$$C = I_{(J)}^2 [(I_{(Ag + UAg)})^2 + I_{(UAg)}^2] + I_{(Ag)}^2 [(I_{(J + UJ)})^2 + I_{(UJ)}^2]$$

Da $I_{(Ag)} = I_{(AgCl)} + I_{(AgJ)}$ ist, erhält man für $s_{x(rel.)}$ mit

$$V_0 = \frac{I_{(AgJ)}}{I_{(J)}} \quad \text{und} \quad V = \frac{I_{(AgCl)} + I_{(AgJ)}}{I_{(J)}}$$

$$s_{x(rel.)} = \frac{s}{I_{(AgCl)} \cdot I_{(J)}} \sqrt{C}$$

Setzt man für $I_{(J)} = K \cdot C$ (K : Konstante, C : Menge an Bezugsstandard) und für $I_{(AgJ)} = V_0 \cdot K \cdot C$ in die Gleichung ein, so erhält man die auf Seite 34 angegebene Formel, nach der der Kurvenverlauf der Anschauungsfiguren berechnet wurde.

Für das Symbol s für die Standardabweichung wurde im Kapitel VI₂ der Buchstabe f verwendet.

Die Zahlenwerte der Standardabweichungen wurden in dieser Arbeit nur dem Betrage nach ohne Vorzeichen angegeben, wie es heute in der Fachliteratur im allgemeinen üblich ist. (Siehe auch Seite 43.)

IX. Literaturverzeichnis

- (1) H. J. Kopineck, P. Schmitt, Arch. Eisenhüttenwes. 36, 87 (1965)
- (2) H. Siegel, Arch. Eisenhüttenwes. 36, 167 (1965)
- (3) A. Stetter, H. Kern, Arch. Eisenhüttenwes. 36, 485 (1965)
- (4) S. Eckard, R. Marotz, Z. analyt. Chem. 215, 355 (1966)
- (5) E. Lassner, Z. analyt. Chem. 222, 170 (1966)
- (6) R. Louis, Z. analyt. Chem. 208, 34 (1965)
- (7) J. L. Caley, Adv. in X-Ray Analysis 6, 396 (1963)
- (8) G. Andermann, J. D. Allen, Adv. in X-Ray Analysis 4, 414 (1961)
- (9) A. A. Tabikh, Analytic. Chem. 34, 303 (1962)
- (10) G. Gebhardt, S. Kimmel, Ber. dtsh. keram. Ges. e. V. 43, 32 (1966)
- (11) Shigehisa Konno, Atsushi Nagashima, Fumio Abe, Eiichi Asada, Japan, Analyst 14, 1093 (1965), Analyt. Abstr. 14, 4739 (1967)
- (12) Th. Tuchscheerer, Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 127, 185 (1965)
- (13) Th. Tuchscheerer, Z. analyt. Chem. 215, 416 (1966)
- (14) S. Natalson, Clin. Chem. (New York) 11, 290 (1965)
- (15) R. Monnet, H. Boiteau, C. Mousion, M. F. Guillon, Ann. pharmac. franc. 23, 613 (1965), Analyt. Abstr. 14, 1725 (1967)
- (16) J. Alter, D. Diehlmann, R. Beydatsch, P. Kohler, D. Quaas, W. Spichale, Z. analyt. Chem. 233, 188 (1968)
- (17) G. V. Alexander, Analytic. Chem. 37, 1671 (1965)
- (18) F. W. Lytle, W. B. Dye, H. J. Seim, Adv. in X-Ray Analysis 5, 433 (1962)
- (19) R. Jenkins, P. W. Hurley, Analyst 91, 395 (1966)
- (20) C. Mahr, G. Stork, Z. analyt. Chem. 222, 1 (1966)
- (21) J. J. Reynders, Chem. Weekbl. 60, 13 (1964), Z. analyt. Chem. 219, 296 (1966)
- (22) G. F. Carter, Analytic. Chem. 36, 1264 (1964)
- (23) L. T. Kiss, Analytic. Chem. 38, 1731 (1966)
- (24) H. de Laffolie, Glas-Instrumenten-Techn. 10, 230, 345 (1966)

- (25) H. A. Liebhafsky, H. G. Pfeiffer, E. H. Winslow, P. D. Zemany: X-Ray absorption and emission in analytical chemistry. New York: John Wiley and Sons 1960
- (26) R. O. Müller: Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluorescenz. München - Wien: R. Oldenburg 1967
- (27) J. Jenkins, J. L. de Vries: Practical X-Ray Spectrometry. Philips Technical Library 1967
- (28) B. L. Henke, Adv. in X-Ray Analysis 5, 285 (1962)
- (29) M. A. Short, M. J. H. Ruscoe, Adv. in X-Ray Analysis 10, 520 (1967)
- (30) K. W. Madlem, Adv. in X-Ray Analysis 9, 441 (1966)
- (31) P. D. Zemany, Analytic. Chem. 32, 595 (1960)
- (32) D. M. Koffman, H. Moll, Adv. in X-Ray Analysis 9, 323 (1966)
- (33) D. W. Fischer, W. L. Baun, Adv. in X-Ray Analysis 9, 329 (1966)
- (34) D. W. Wilbur, J. W. Gofman, Adv. in X-Ray Analysis 9, 354 (1966)
- (35) J. E. Hollyday, Adv. in X-Ray Analysis 9, 365 (1966)
- (36) R. A. Mattson, R. C. Ehlert, Adv. in X-Ray Analysis 9, 471 (1966)
- (37) D. W. Fischer, W. L. Baun, Adv. in X-Ray Analysis 10, 374 (1967)
- (38) J. W. Thatcher, W. J. Campbell, Adv. in X-Ray Analysis 7, 512 (1964)
- (39) R. A. Mattson, Adv. in X-Ray Analysis 8, 333 (1965)
- (40) B. L. Henke, Adv. in X-Ray Analysis 7, 460 (1964)
- (41) B. L. Henke, Adv. in X-Ray Analysis 8, 269 (1965)
- (42) R. C. Ehlert, Adv. in X-Ray Analysis 8, 325 (1965)
- (43) R. C. Ehlert, R. A. Mattson, Adv. in X-Ray Analysis 10, 389 (1967)
- (44) J. B. Nicholson, D. B. Wittry, Adv. in X-Ray Analysis 7, 497 (1964)
- (45) J. B. Nicholson, C. F. Mooney, G. L. Griffin, Adv. in X-Ray Analysis 8, 301 (1965)
- (46) N. Spielberg, Adv. in X-Ray Analysis 10, 534 (1967)
- (47) D. W. Beard, E. M. Proctor, Adv. in X-Ray Analysis 10, 506 (1967)

- (48) R. C. Ehlert, R. A. Mattson, Adv. in X-Ray Analysis 2, 456 (1966)
- (49) F. Bernstein, R. A. Mattson, Adv. in X-Ray Analysis 10, 494 (1967)
- (50) G. S. Smith, Chem. and Ind. 1963, 907
- (51) J. S. Rudolph, R. J. Nadalin, Analytic. Chem. 36, 1815 (1964)
- (52) E. Jackwerth, H. G. Kloppenburg, Z. analyt. Chem. 179, 186 (1961)
- (53) G. J. Papariello, H. Letterman, W. J. Mader, Analytic. Chem. 34, 1251 (1962)
- (54) J. C. Mathies, P. K. Lund, W. Eide, Norelco Reprtr. 2, 93 (1962)
- (55) B. J. Alley, Analytic. Chem. 37, 1685 (1965)
- (56) H. Jung, Diplomarbeit, Marburg 1966
- (57) F. Claisse, C. Samson, Adv. in X-Ray Analysis 5, 335 (1962)
- (58) F. S. Lee, W. J. Campbell, Adv. in X-Ray Analysis 8, 431 (1965)
- (59) K. Doerffel: Beurteilung von Analysenverfahren und -Ergebnissen, Springer-Verlag 1965
- (60) G. Spacu, L. Dima, Z. analyt. Chem. 120, 317 (1940)
- (61) R. Kaiser: Quantitative Bestimmung organischer funktioneller Gruppen, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt (Main) 1966

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. C. Mahr,
danke ich für sein mir entgegengebrachtes Wohlwollen,

Herrn Dr. G. Stork für wertvolle Anregungen, seine stän-
dige Hilfsbereitschaft und Förderung

und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung
eines Stipendiums.

Lebenslauf

Am 20. Dezember 1935 wurde ich als Sohn des Dipl.-Ing. Hans Jung und seiner Ehefrau Margarete, geb. Bosse, in Berlin geboren. Nach der Einschulung im Herbst 1942 in Königsberg i.Pr. lernte ich durch den kriegs- und nachkriegsbedingten häufigen Wohnungswechsel meiner Eltern acht Schulen in Ost-, West- und Norddeutschland kennen, bis ich am 7. März 1957 die Reifeprüfung an der Humboldtschule in Hannover bestand.

Im Sommersemester 1957 begann ich in Marburg mit dem Studium der Naturwissenschaften, wechselte jedoch im Wintersemester 57/58 zum Chemiestudium über. Im Dezember 1961 legte ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Dezember 1964 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. In der Zeit vom Februar 1965 bis zum Januar 1968 entstand in der Analytischen Abteilung des Institutes für Anorganische Chemie der Philipps-Universität meine Diplomarbeit und die vorliegende Dissertation.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten: Balli, Dimroth, Döpp, Grabowsky, Huster, Kamke, Kautsky, Kirmse, Kuhn, Mahr, F. H. Müller, Musso, Nöth, Pfeil, Pirson, Sansoni, W. Schmid, Schmidbaur, M. Schmidt, Schultheis, Seidel, Singewald, Starke, Walcher, Werner, Winkler, Witt, Witzel.

